

**Orientierungskorrelationen
und Gitterrelaxation
im Orientierungsglas $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$**

von

Peter Wochner

November

~~1988~~



**Ludwig-Maximilians-Universität
München
Fakultät für Physik**

1989



**Orientierungskorrelationen
und Gitterrelaxation
im Orientierungsglas $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$**

Dissertation der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Peter Wochner
aus Ravensburg

München, den 14. November 1988

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. J. Peisl

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. H. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 12. 1. 1989

Zusammenfassung

Alkalihalogenide und Alkalizyanide bilden eine lückenlose Mischkristallreihe, die unterhalb einer kritischen Zyanidkonzentration im gesamten Temperaturbereich eine pseudokubische NaCl Struktur aufweist mit orientierungsungeordneten, zufallsverteilten CN^- Molekülen. Da bei ihnen dieselben Tieftemperatureigenschaften nachgewiesen wurden wie bei gewöhnlichen strukturellen Gläsern, werden sie als Orientierungsgläser bezeichnet.

An $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ Einkristallen der Konzentration $x=0.07, 0.17$ und 0.32 wurde die diffuse Verzerrungsstreuung der CN^- Defekte in der Nähe der Braggreflexe untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß mit der Methode der kohärenten diffusen Neutronenstreuung auch die schwache diffuse Streuung eines substitutionellen Defektes quantitativ bestimmt werden kann. Es wird nachgewiesen, daß die früher oft als Central Peak bezeichneten Streuintensitäten als Huangstreuung interpretiert werden können.

Um die Orientierungsverteilung der CN^- Hantel beschreiben zu können, wurde der Formalismus der Huangstreuung modifiziert und eine Orientierungs- Paarkorrelationsfunktion für diskrete Hantelorientierungen eingeführt.

Es wird nachgewiesen, daß die CN^- Hanteln bei 8 (13)K vorwiegend in [111] Richtung orientiert sind, wobei die Orientierungen der davon abweichenden Hanteln in [100] Richtungen weisen. Neutronenbeugungsexperimente zur Ermittlung der integrierten Braggintensitäten, die an einem $(\text{KBr})_{0.9}(\text{KCN})_{0.1}$ Einkristall vorgenommen wurden, bestätigen diese Ergebnisse. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt mit der Abnahme der Gitterverzerrungen der Anteil an [100] Hanteln ebenfalls ab.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Fouriertransformierten der Orientierungs- Paarkorrelationsfunktion folgt, daß die [111] Hanteln unterhalb der Einfriertemperatur in kleinen korrelierten Bereichen parallel oder antiparallel ausgerichtet sind. Diese Bereiche werden mit abnehmender Temperatur immer größer. Für die Anzahl der [111] Hanteln, die bei 8 (13)K in solch einem Bereich parallel ausgerichtet sind, werden für die drei untersuchten Konzentrationen untere und teilweise obere Grenzen angegeben.

Dies ist der erste direkte Nachweis eines kollektiven Verhaltens der CN^- Moleküle unterhalb der Einfriertemperatur, und damit des qualitativen Unterschieds zwischen einem glasartigen und einem reinen Einteilchen-Relaxationsphänomen.

Bei Temperaturen oberhalb der Einfriertemperatur wird eine Abnahme der Scherverzerrungen des Einzeldefektes beobachtet. Dies kann nur durch Relaxationszeiteffekte des langreichweitigen Verzerrungsfeldes aufgrund der raschen Reorientierung des Defektes erklärt werden. Nach der Theorie von Michel und Naudts (1977b), welche die Dynamik der Gitterverzerrungen beinhaltet, verschwinden die Scherverzerrungen, falls der Defekt so schnell reorientiert, daß er mit den charakteristischen Phononen außer Phase gerät.

Um den dadurch bedingten zeitlichen Zerfall der Gitterrelaxationen zu studieren, wurde die kohärente, quasielastische Linienbreite der Huangstreuung untersucht. Diese Messungen erbringen erstmalig den Nachweis, daß die Huangstreuung reorientierender Defekte aufgrund der endlichen Lebensdauer der Verzerrungsfelder quasielastisch verbreitert ist.

Die Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der quasistatischen diffusen Streuung stehen nicht im Einklang mit den Vorhersagen der Molekularfeld-Theorie mit externem Zufallsfeld.

Die Einbeziehung der Orientierungskorrelationen und der Relaxationszeiteffekte des Verschiebungsfeldes in ein gemeinsames Bild legt einen Rückkopplungsmechanismus nahe, der in vergleichbarer Weise in den Glasbildungstheorien von Bengtzelius et al. (1984) und Leutheusser (1984) erfolgreich war. Ein neuer Modenkopplungsansatz von Michel (1987, 88) bestätigt dieses qualitative Bild.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1 Niederkonzentrationsbereich $x < 10^{-3}$	6
2.2 Hochkonzentrationsbereich $x \approx 1$	7
2.3 Mittlerer Konzentrationsbereich $x < x_c$	9
3. Theorie der diffusen Verzerrungsstreuung	11
3.1 Gitterverschiebungen durch Punktdefekte	11
3.1.1 Kraftdipoltenor P_{ij}	12
3.1.2 Verschiebungsfeld	13
3.1.3 Fouriertransformierte des Verschiebungsfeldes	14
3.2 Defektkorrelationen	15
3.2.1 Orts- und Orientierungskorrelationen	16
3.3 Kohärente diffuse Streuung von Neutronen an Kristallen und Punktdefekten	24
3.3.1 Quasistatische diffuse Streuung	27
3.3.2 Huangstreuung	29
3.3.3 Quasielastische diffuse Streuung	34
3.3.3.1 Instantane Gitterrelaxation	34
3.3.3.2 Einfluß der Gitterrelaxation auf die Verzerrungsstreuung	38

	Seite
4. Meßmethoden	50
4.1 Problemstellung: Neutronen- oder Röntgenstreuung	50
4.2 Diffuse Neutronenstreuung mittels Dreiachsspektrometrie	50
4.2.1 Grundlagen	50
4.2.2 Auflösungsfunktion	51
4.2.3 Spektrometerparameter	55
4.2.4 Meßablauf und Datenbehandlung	57
4.2.5 Meßuntergrund	59
4.2.6 Absoluteichung	60
4.2.7 Auflösungskorrektur	62
4.3 Proben und ihre Präparation	63
5. Strukturfaktor und Orientierungsverteilung	66
5.1 Theoretisches Modell	66
5.2 Experimentelle Durchführung	68
5.3 Auswertung und Diskussion	69
6. Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten	73
6.1 Elastische Konstanten für $(\text{KBr})_{0.83}(\text{KCN})_{0.17}$	75
7. Ergebnisse zur quasistatischen diffusen Streuung	77
7.1 Diffuse Streuung bei 8K	77
7.1.1 Meßergebnisse und erste Diskussion	77

	Seite
7.1.2 Auswertung der diffusen Streuung bei 8K	85
7.1.2.1 (KBr) _{0,83} (KCN) _{0,17}	86
7.1.2.2 (KBr) _{0,93} (KCN) _{0,07}	94
7.1.2.3 (KBr) _{0,68} (KCN) _{0,32}	95
7.1.2.4 Abweichungen von der q-Abhängigkeit der Kontinuums- näherung	97
7.2 Temperaturabhängigkeit der diffusen Streuung	98
7.2.1 Meßergebnisse und erste Diskussion	99
7.2.2 Temperaturabhängigkeit der Orientierungskorrelationen und des Kraft- dipoltensors	102
8. Ergebnisse zur quasielastischen diffusen Streuung	111
8.1 Experimentelle Durchführung	111
8.2 Meßergebnisse und Diskussion	112
9. Diskussion der Ergebnisse der quasistatischen und quasielastischen diffusen Streuung	118
10. Ausblick	129
Literaturverzeichnis	131
Anhang	
A1 Streuquerschnitte	
A2 Vanadium Eichstreuer	
A3 Berechnung der antisymmetrischen diffusen Intensität für verschiedene CN-Hantelorientierungen	
A4 Tabellen der Fittergebnisse zur diffusen Verzerrungsstreuung bei 8K	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554801_0027

Nomenklatur:

m, n	Index der Einheitszellen
μ, ν	Index der Atome in der Einheitszelle ($\equiv$ der Untergitterplätze)
i, j, k, l	kartesische Koordinaten
$\mathbf{R}_m$	Ortsvektor der Einheitszelle m
$\mathbf{r}_\mu$	Ortsvektor des Platzes μ in der Einheitszelle
$\mathbf{R}_{m\mu}$	Ortsvektor des Atoms (m, μ)
$\delta\mathbf{R}_{m\mu}$	Auslenkung des Atoms (m, μ) durch die Defekte
$\mathbf{a}_{C,N}$	Abstandsvektor der Atome C und N vom Schwerpunkt des CN Moleküls
$\mathbf{r}_{CN}$	Abstandsvektor der Atome C und N
$\mathbf{v}_{m\mu}$	thermische Schwingung des Atoms (m, μ)
$\tau_{m\mu}$	Besetzungszahl des Platzes (m, μ)
$V_{E.Z.}$	Volumen der primitiven Einheitszelle
a	Gitterkonstante der kubischen Einheitszelle
Ω	Raumwinkel mit den Polarkoordinaten (ϑ, φ)
Y_α ($\alpha = 0-5$)	symmetrieadaptierte Linearkombinationen der sphärischen Harmonischen Y_l^m zum Drehimpuls $l = 2$ und $l = 0$
N	Anzahl der Einheitszellen
m_μ	Masse der Atomsorte μ
m	mittlere Atommasse
$n_{s,V}$	Teilchendichte der Probe und des Vanadium Eichstreuers
x	Anzahl der CN ⁻ Defekte pro Defektplatz
b_μ	kohärente Streulänge
n_d	Anzahl der äquivalenten Defektorientierungen des Symmetrietyps d
A	tetragonale Komponente des Kraftdipoltensors $\mathbf{P}$
B	trigonale Komponente des Kraftdipoltensors $\mathbf{P}$
C	kubische(totalsymmetrische) Komponente des Kraftdipoltensors $\mathbf{P}$
C_{ij}	elastische Konstanten
$\mathbf{Q}$	Impulsübertrag auf die Probe ("Streuvektor")
$\mathbf{G}$	reziproker Gittervektor
$\mathbf{q}$	reduzierter Streuvektor ($:= \mathbf{Q} - \mathbf{G}$)
ξ	Komponente des reduzierten Streuvektors $\mathbf{q}$ in Einheiten $2\pi/a$

ω	Energieübertrag auf die Probe
$\mathbf{k}_{i,f}$	einfallender, ausfallender Wellenvektor
(hkl)	Millersche Indizes
$2\Theta_{M,A}$	Monochromator-, Analysatorstreuwinkel
$d_{M,A}$	Netzebenenabstand am Monochromator, Analysator
$g_{O,V}(\mathbf{q})$	Fouriertransformierte der Orientierungs(O)- oder Orts(V)- Paarkorrelationsfunktion
$g_d(\mathbf{q})$	F.T. der Paarkorrelationsfunktion auf dem Untergitter des Symmetrietyps d
Z	mittlere Anzahl, der in einem korrelierten Bereich parallel ausgerichteten CN Hanteln mit [111] Orientierungen
χ	kollektive, statische Rotations-Rotations Suszeptibilität
χ^0	Einteilchen - Orientierungssuszeptibilität

Abkürzungen:

DWF	Debye-Waller Faktor
HDS	Huang diffuse Streuung
ADS	antisymmetrische diffuse Streuung
Konf	Konfigurationen
B.Z.	Brillouinzone
D	Defekt
PG	pyrolythischer Graphit
TA	transversal akustisch
LA	longitudinal akustisch
q.e.	quasielastisch
dif	diffus
koh	kohärent
ink	inkohärent
sym	symmetrisiert
as	antisymmetrisiert
th	thermisch
a.u.	willkürliche Einheiten
r.f.	Zufallsfeld (random field)

1. Einleitung

Das Reorientierungsverhalten der CN^- Ionen, die in zufälliger Verteilung substitutionell auf dem Anionenuntergitter der Alkalihalogenide gelöst sind, wurde in den letzten Jahren hinsichtlich unterschiedlichster physikalischer Fragestellungen ausführlich untersucht. Da im Gegensatz zu den vielen anderen untersuchten Molekülen wie OH^- , NO_2^- , O_2 , N_3^- etc. die Zyanid (CN^-) Moleküle lückenlos mit den Alkalihalogeniden mischen, erlauben diese Systeme wie z.B. $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ die kontinuierliche Entwicklung der molekularen Ordnung und der Phasenübergänge zu studieren.

Bei sehr kleinen Konzentrationen ($x < 10^{-3}$), bei denen der CN^- Einzeldefekt paraelektrisches und paraelastisches Verhalten zeigt, wurde vor allem das Reorientierungstunnein mit optischen Methoden intensiv studiert (Lüty 1973, Beyeler 1974). Im Bereich sehr hoher Konzentrationen ($x \approx 1$) lag das Hauptinteresse vorwiegend auf dem kollektiven ferroelastischen und ferroelektrischen Ordnungsverhalten des molekularen Untergitters (Durand et al. 1980, Lüty 1981, Knorr und Loidl 1985). Das damit verbundene dramatische Weichwerden der elastischen Konstanten (Haussühl 1973) war der Ausgangspunkt einer großen Zahl experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Die Alkalizyanide sind neben den Ammoniumhalogeniden (z.B. NH_4Br) die Substanzen, welche das Verständnis der miteinander gekoppelten Dynamik von Gitterschwingungen und Molekülrotationen entscheidend beeinflusst haben (Michel und Naudts 1977,78, Mokross und Pirc 1978). Das aktuelle Interesse konzentriert sich vorwiegend auf den mittleren Konzentrationsbereich, in dem aufgrund der elektrischen und elastischen Wechselwirkung der zufällig angeordneten Moleküle die ganze Vielfalt an glasartigen Eigenschaften der strukturell amorphen Festkörper beobachtet wurde, wie z.B. bei tiefen Temperaturen die lineare und "Exzess T^3 " spezifische Wärmeanomalie und die T^2 Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit (Lüty 1981, De Yoreo et al. 1983, Moy et al. 1984, Meissner et al. 1985) sowie die charakteristischen Ultraschall- (Berret et al. 1985) und dielektrischen (Moy et al. 1984) Tieftemperatureigenschaften.

Häufig wird das Mischkristallsystem $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ auch als Modellglas bezeichnet, da man erstens die theoretischen und experimentellen Methoden der Physik kristalliner Festkörper auf ein wohldefiniertes System, dessen Struktur gut verstanden ist, anwenden kann und zweitens ein mikroskopisches Modell der Zwei-Niveau-Systeme (TLS) existiert, die für die universellen glasartigen Eigenschaften verantwortlich gemacht werden. Mit der Annahme, daß die Zwei-Ni-

veau Systeme von CN^- Molekülen gebildet werden, die um 180° reorientieren, kann ein Teil der Tieftemperatureigenschaften ($T < 1\text{K}$) erklärt werden (Meissner et al. 1985, Sethna und Chow 1985). Durch Berücksichtigung der indirekten, elastischen Wechselwirkung zwischen den CN^- Molekülen kann in dem bei gewöhnlichen Gläsern bisher wenig verstandenen Temperaturbereich ($1\text{K} < T < 20\text{K}$) z.B. das Auftreten der "Exzess T^3 " spezifischen Wärme erklärt werden (Grannan et al. 1988). Die Diskussion über die physikalische Relevanz des Modells der um 180° reorientierenden CN^- Moleküle ist jedoch sicher noch nicht beendet, wie die Untersuchungen der spezifischen Wärme von $(\text{CO})\text{N}_2$ in festem Ar zeigen (Nicholls et al. 1987). Dieses System gehört wie auch die Mischkristalle ortho H_2 -para H_2 und KBr-KCN zu den am besten untersuchten Orientierungsgläsern.

Bei hohen Temperaturen ($T \leq 300\text{K}$) weisen die reinen Alkalizyanide wie auch die Mischkristalle eine pseudokubische Struktur auf, da die molekularen Anisotropien der zigarrenförmigen CN^- Ionen durch die schnelle Reorientierung ausgemittelt werden.

NMR Messungen ergeben für die reinen Zyanide Reorientierungsfrequenzen vergleichbar und größer als die höchsten Gitterfrequenzen (Wasylishen et al. 1981). Beim Abkühlen verlangsamt die Reorientierung, um bei Mischkristallen mit einer CN^- Konzentration kleiner als einer kritischen Konzentration x_c unterhalb einer Temperatur T_f in einem orientierungsungeordneten Glaszustand einzufrieren (Lüty 1981) oder um oberhalb x_c in einem diskontinuierlichen Phasenübergang in eine orientierungsgeordnete Struktur überzugehen.

Wir haben die Frage gestellt, ob sich die Ausmittlung der molekularen Anisotropie aufgrund der immens schnellen Reorientierung außer in der Struktur auch in der Symmetrie des Verzerungsfeldes der CN^- Defekte bemerkbar macht. Diese Fragestellung ist vergleichbar mit der Situation im System Niob-Wasserstoff (Nb/H), bei dem die beobachtete Diskrepanz zwischen der Symmetrie des Defektplatzes und der des Fernfeldes der Gitterverzerrungen auf die schnelle Zwischengitterdiffusion des Protons zurückgeführt wird (Dosch et al. 1986). Im Gegensatz zu Nb/H können wir jedoch die Dynamik des Defektes beliebig variieren.

Die Methode, mit welcher der langreichweitige Anteil der Gitterverschiebungen der CN^- Defekte bestimmt werden soll, die "Huangstreuung", hat sich bei der Untersuchung unterschiedlichster Defektsysteme bewährt. Aus der Huangstreuung, der diffusen Streuung nahe am Braggreflex, erhält man Aufschluß über die Stärke und Symmetrie der Defekte wie auch über ihre Orts- und Orientierungskorrelationen.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war auch die Frage, ob sich die beim Abkühlen des Kristalls weichwerdenden elastischen Konstanten in einer Erhöhung der diffusen Verzerrungsstreuung bemerkbar machen. Wie sich zeigen wird, ist zumindest in dem uns zugänglichen Konzentrationsbereich $x > 0.03$ diese Fragestellung eng mit der ersten verknüpft.

Die Anwendung der Huangstreuung auf die Alkalihalogenid-Zyanid Mischkristalle ist auch eine experimentelle Herausforderung, da der CN^- Defekt zu einer Klasse von Defekten gehört, die bisher noch nicht untersucht werden konnten. Bei interstitiellen Defekten wie z.B. in Metallen gelöste Gase oder Bestrahlungsdefekte kann derselbe Kristall defektfrei als Referenzkristall präpariert werden. Dies ist bei substitutionellen, nicht diffundierenden Defekten wie CN^- nicht möglich.

Substitutionelle Defekte gehören prinzipiell zu den schwach verzerrenden Defekten. Eine Besonderheit des CN^- Defektes in KBr ist jedoch, daß sein Verzerrungsfeld hauptsächlich Scheranteile enthält. Die relative Volumenänderung des Kristalls durch den Einbau von CN^- ist mit -8% deutlich geringer als diejenige interstitieller Bestrahlungsdefekte mit z.B. $+90\%$. Daß diese experimentellen Probleme nur mit der Neutronenstreuung, welche die Möglichkeit zur Energieanalyse bietet, befriedigend gelöst werden können, haben längere Röntgenstreuuntersuchungen gezeigt.

Wir haben uns für die KBr-KCN Mischkristalle entschieden, da über diese in der Literatur die umfangreichsten Daten der Materialeigenschaften zu finden sind wie etwa elastische Konstanten, Phononendispersion und Untersuchungen der Dynamik der CN^- Moleküle über einen Frequenzbereich von 10^{10} Hz. Im Hinblick auf die schwache diffuse Streuung erschien uns Br geeigneter als Cl, da es einen um einen Faktor 50 kleineren inkohärenten sowie einen um einen Faktor 5 kleineren Absorptionswirkungsquerschnitt besitzt.

Erste Untersuchungen der kohärenten diffusen Neutronenstreuung eines $(KBr)_{0.5}(KCN)_{0.5}$ Kristalls von Rowe et al. (1978) zeigten beim Abkühlen unter die sogenannte Einfriertemperatur T_f ein starkes Anwachsen der elastischen Streuintensität in der Nähe der Braggreflexe. Diese wurde zuerst als "Central Peak" interpretiert. Spätere Experimente zeigten jedoch, daß im Widerspruch zu diesem theoretischen Ansatz die diffuse Intensität eine verschwindende Energiebreite aufweist (Rowe et al. 1979). In Anlehnung an Krivoglaz (1969) entwickelten Michel und Rowe (1980) ein Modell, mit dem sie qualitativ einige Aspekte der diffusen Streuintensität beschreiben konnten. In Analogie zu Modellvorstellungen zum Central Peak in $SrTiO_3$ (Axe et al. 1974, Halperin und Varma 1976) wird die diffuse Intensität auf die Streuung am Verzerrungsfeld von ein-

gefrorenen CN^- -Defekten zurückgeführt. Von den Autoren wird dieser Zustand als Quadrupolglas bezeichnet, da die Wechselwirkung zwischen den CN^- -Molekülen auf die indirekte, elastische Wechselwirkung zurückgeführt wird. Die Idee zu dieser neuen Klasse von Gläsern geht auf Klein et al. (1978) zurück.

Die Beantwortung der Frage, ob dieser Zustand wirklich als Glas bezeichnet werden kann, mit kollektiven Eigenschaften, die ohne eine gewisse Nahordnung nicht denkbar wären, oder ob das Einfrieren lediglich ein Relaxationsphänomen einzelner Moleküle darstellt, erfordert den direkten Nachweis der Korrelationen der CN^- -Moleküle.

Da der Nachweis von Korrelationen eine der Stärken der Methode der Huangstreuung darstellt, wird diese Frage im Zentrum dieser Arbeit stehen.

Eine weitere Problemstellung, die eng mit der Dynamik der Defekte und damit mit dem Orientierungsglasübergang zusammenhängt, ist die Frage nach der Energieverteilung der kohärenten diffusen Streuung. Erste Ergebnisse zur quasielastischen Verbreiterung werden vorgestellt.

2. Grundlagen

In diesem Abschnitt werden einige grundlegende Eigenschaften der $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ Mischkristalle kurz erwähnt, auf die später direkt oder indirekt Bezug genommen wird.

Abb. 2-1 zeigt ein ungefähres Phasendiagramm von $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ wie es von Knorr und Loidl (1985) vorgeschlagen wird.

Oberhalb einer kritischen Konzentration $x_c \approx 0.56$ beobachtet man eine Vielfalt an geordneten Tieftemperaturphasen, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll, mit Ausnahme

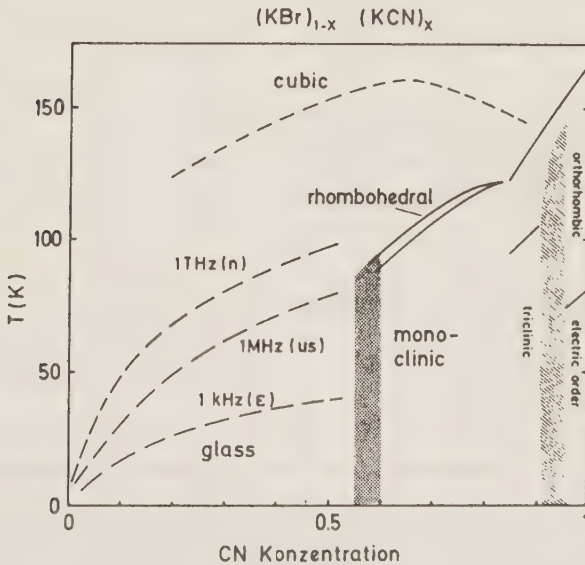


Abb. 2-1: Ungefähres Phasendiagramm von $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$. Phasengrenzen sind als durchgezogene Linien, die frequenzabhängigen Einfriertemperaturen als gestrichelte Linien eingezeichnet. Die gepunktete Fläche bezeichnet den Übergangsbereich vom elastisch geordneten in den Glaszustand, die gestrichelte einen Koexistenzbereich.

von reinem KCN. Unterhalb x_c bleibt der Kristall im gesamten Tieftemperaturbereich in der pseudokubischen, orientierungsungeordneten NaCl - Struktur. Das CN^- Ion ist in zufälliger Verteilung substitutionell auf dem Br^- Untergitter gelöst (Abb. 2-2).

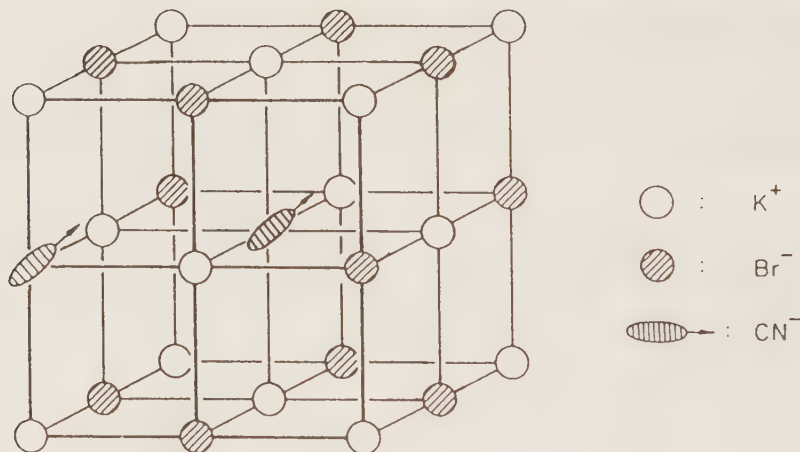


Abb. 2-2: Gittermodell für $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ in der pseudokubischen Phase

2.1 Niederkonzentrationsbereich

Bei Konzentrationen $x < 10^{-3}$ und Temperaturen $T \leq 5\text{K}$ zeigt die Molekülachse in eine der acht äquivalenten $[111]$ Richtungen (Beyeler 1975). Das CN^- Ion selbst kann im wesentlichen als starre Hantel betrachtet werden mit einem Kernabstand von $r_{\text{CN}} \approx 1.18\text{\AA}$ (Rowe et al. 1973). Die Elektronenverteilung ist rotationssymmetrisch (zigarrenförmig) mit einer Halbachse in Hantelrichtung von $\approx 2.15\text{\AA}$ und senkrecht dazu mit $1.78\text{\AA}$ (Julian und Lüty 1975). Das elektrische Dipolmoment der Ladungsverteilung ist sehr klein ($p \approx 0.3$ Debye), so daß bei der direkten und der indirekten Wechselwirkung der CN^- Ionen die höheren Multipolordnungen dominieren (Bounds et al. 1981, Le Sar und Gordon 1982). Vor allem die Wechselwirkung des Quadrupolmomentes mit dem elektrischen Feldgradienten der Gitterverzerrungen hat große Auswirkungen auf das Verzerrungsfeld der Defekte (Sahu und Mahanti 1982). Der Anteil des sogenannten

λ -Tensors, welcher die Scherverzerrungen beschreibt, ist aus elastooptischen Experimenten von Beyeler (1975) sowie aus Ultraschallmessungen von Byer und Sack (1968) genau bekannt. Die kleinere Gitterkonstante von KCN ($a = 6.51 \text{ \AA}$) gegenüber KBr ($a = 6.598 \text{ \AA}$) hat eine leichte Volumenkontraktion des Gitters zur Folge (siehe 7.1.2).

Das CN^- Ion verhält sich für $x \leq 10^{-4}$ wie ein gehinderter Rotator in einem kubischen Kristallfeld, das durch ein modifiziertes "Devonshire Modell" beschrieben werden kann mit einer Barrierenhöhe $\Delta U \geq 5 \text{ meV}$ (Beyeler 1972, 74).

Die elastooptischen Messungen zeigen, daß das Potential durch äußeren Druck leicht deformiert werden kann.

Bei tiefen Temperaturen beobachtet man Rotationstunneln (Narayanamurti und Pohl 1970).

2.2 Hochkonzentrationsbereich $x \approx 1$

Der andere Endpunkt des Phasendiagramms, das reine KCN, ist ebenfalls gut untersucht.

Bei hohen Temperaturen $T > 168 \text{ K}$, d.h. in der pseudokubischen NaCl Struktur, weist die Orientierungsverteilung der CN^- Moleküle deutliche Maxima in [111] Richtung auf (Rowe et al. 1973). Unterhalb des diskontinuierlichen Phasenübergangs in die orthorhombische, ferroelastische Phase bei 168 K sind sie alle in [110] Richtung parallel ausgerichtet (bezogen auf die kubischen Kristallachsen), jedoch bezüglich Kopf-Schwanz (elektrisch) ungeordnet (siehe Abb. 2-3). Unterhalb 83 K bildet sich in einem kontinuierlichen Phasenübergang eine geschichtete antiferroelektrische Struktur aus.

Die Dynamik der reinen Alkalizyanide wurde mit NMR (Wasylishen et al. 1981, Elschner et al. 1983), dielektrischer und ionischer thermischer Leitfähigkeit (ITC) (Lüty 1983) untersucht.

Die Experimente überdecken einen Frequenzbereich von 10^{14} Hz , wobei sich zeigt, daß die Relaxationsfrequenzen in der orientierungsgeordneten Phase und die in der ungeordneten Phase jeweils auf einer einzigen Arrheniusgeraden liegen:

$$\tau_{\text{CN}} = \tau_{\infty} e^{\frac{\Delta U}{kT}} \quad (2.1)$$

Bei KCN lauten die Parameter τ_{∞} und ΔU :

$$\tau_{\infty} = 4.334 \cdot 10^{-14} \text{ s}, \quad \Delta U = 34 \text{ meV} \quad (T > 168 \text{ K}) \quad (2.2)$$

$$\tau_{\infty} = 1.0 \cdot 10^{-15} \text{ s}, \quad \Delta U = 160 \text{ meV} \quad (T \leq 168 \text{ K}) \quad (2.3)$$

Alle Zyanide zeigen am Phasenübergang zur geordneten Phase dieselben Relaxationszeiten. In der pseudokubischen Phase ($T > T_c$) erhält man: $\tau_{CN}(T_c) \cong 5 (\pm 3) \cdot 10^{-11} \text{ s}$.

In der orientierungsgeordneten Phase ($T < T_c$) ergibt die Extrapolation auf T_c für alle Zyanide: $\tau_{CN}(T_c) \cong 5 (\pm 2) \cdot 10^{-13} \text{ s}$.

Die starke Anomalie der elastischen Eigenschaften (Haussühl 1973) wird von Michel und Naudts (1977) auf die elastische Wechselwirkung zwischen den CN^- Hanteln zurückgeführt, die durch die Gitterverzerrungen vermittelt wird. Sie ist als der Energieunterschied zu verstehen, der bei der Relaxation des Gitters zwischen der Verzerrungsenergie des Ionengitters und der von den CN^- Hanteln geleisteten Arbeit auftritt. Der zugrundeliegende Ansatz wurde von Wagner und Horner (1974) zur Beschreibung der effektiven Proton-Proton Wechselwirkung von Wasserstoff in Metallen entwickelt. Die Theorie von Michel und Naudts sagt zusätzlich zu der Softmode in C_{44} einen "Central Peak" am Zonenzentrum voraus, der von der Relaxationszeit der CN^- Moleküle abhängt (Michel und Naudts 1978). Neutronenstreuuntersuchungen von Rowe et al. (1978) bestätigen die theoretischen Ergebnisse. In Kapitel 3.3.3 wird auf die Theorie von Michel und Naudts näher eingegangen, da ihre Vorhersagen zum "Central Peak" für die Diskussion unserer Ergebnisse zur diffusen Neutronenstreuung benötigt werden.



Abb. 2-3: [001] Ebene der orthorhombischen Tieftemperaturphase von KCN

2.3 Mittlerer Konzentrationsbereich $x < x_c$

Die Mischkristalle zeigen unterhalb der kritischen Konzentration x_c keinen Phasenübergang. Man beobachtet jedoch beim Abkühlen eine drastische Verlangsamung der Reorientierung der CN^- Hanteln, die als Einfrieren bezeichnet wird. Die Einfriertemperatur wird im allgemeinen durch das Maximum der elektrischen oder elastischen Suszeptibilitäten definiert. Über das Relaxationsverhalten des elektrischen Dipols existieren viele Informationen (Lüty 1981, Loidl et al. 1982, Bhattacharya et al. 1982), die jedoch auf einen Frequenzbereich von 10^2 bis 10^9 Hz beschränkt sind. Es wird eine breite Verteilung an Relaxationszeiten (bis zu 11 Größenordnungen) beobachtet, wobei die Maxima auf einer Arrheniusgeraden liegen.

Vergleicht man die kritische Relaxationszeit $\tau_{CN}(T_c)$ der reinen Zyanide in der orientierungsgeordneten Phase, welche nur durch die Relaxation des elektrischen Dipols bestimmt wird, mit den Maxima dieser Frequenzverteilung, so stellt man überraschend fest, daß $\tau_{CN}(T_c)$ ($T < T_c$) gerade bei der Einfriertemperatur T_f erreicht wird (Lüty und Ortiz-Lopez 1983). Sethna et al. (1984) erklären diese "universelle Relaxationsfrequenz" $\tau_{CN}^{-1}(T_{c,f})$ damit, daß sowohl die Energiebarrieren ΔU als auch die Einfriertemperatur T_f linear proportional zur Stärke der elastischen Wechselwirkung sind. Bei vergleichbaren Versuchsfrequenzen ν_∞ folgt aus (2.1) eine materialunabhängige Größe.

Volkman et al. (1986) zeigen, daß das Relaxationsverhalten des elastischen und des elektrischen Dipols unterschiedlich ist, vergleichbar mit der primären (α) und sekundären (β) Relaxation in gewöhnlichen Gläsern. Der elastische Dipol friert schon bei höheren Temperaturen ein als der elektrische.

Über die Reorientierungsfrequenzen des elastischen Dipols bei hohen Temperaturen gibt es wenig Informationen. NMR Messungen von Elschner et al. (1987) an $(NaCl)_{0,35}(NaCN)_{0,65}$ bestätigen die Beobachtung von Volkman et al., daß die dielektrische und elastische Relaxation im Glaszustand vollständig entkoppelt ist. Sie weisen weiterhin nach, daß beim Mischkristallsystem $(NaCl)_{1-x}(NaCN)_x$, das eine stärkere elastische Wechselwirkung zeigt als $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$, die CN^- Reorientierungsfrequenzen bei hohen Temperaturen ($T \approx 300K$) nahezu konzentrationsunabhängig sind. Dies kann folglich auch für $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$ erwartet werden.

Bei den elastischen Konstanten der Mischkristalle (die mit der elastischen Suszeptibilität verknüpft sind) wurden ähnliche Anomalien wie bei den reinen Zyaniden beobachtet, mit dem Unterschied, daß erstens mit Abnahme der CN^- Konzentration das Weichwerden immer weniger

stark ausgeprägt ist und zweitens sie unterhalb der Einfriertemperatur wieder härter werden (siehe Abb. 6-1). Auf die thermische Anomalie der elastischen Konstanten wird in Kapitel 6 näher eingegangen, da sie für die Auswertung der Experimente von Bedeutung ist.

3. Theorie der diffusen Verzerrungsstreuung

3.1 Gitterverschiebungen durch Punktdefekte

Der Einbau von Punktdefekten in einen Kristall führt zu Auslenkungen $\delta \mathbf{R}_{m\mu}(t)$ der Gitteratome (m, μ) aus ihren Ruhelagen $\mathbf{R}_{m\mu} = \mathbf{R}_m + \mathbf{r}_\mu$. Der Index m numeriert die Einheitszellen, sowie μ alle möglichen Plätze $\mathbf{r}_\mu$ in der Einheitszelle m bei $\mathbf{R}_m$. Um auch Mischkristalle wie z.B. $(\text{KBr})_{1-x}(\text{NaCN})_x$ beschreiben zu können, wird jeder Platz in der Einheitszelle als möglicher Defektplatz betrachtet. Es erweist sich als zweckmäßig, die Verschiebungen $\delta \mathbf{R}_{m\mu}$ nach Besetzungszahlen $\tau_{m\mu}$ zu entwickeln.

$$\delta \mathbf{R}_{m\mu}(t) = \sum_{nv} \tau_{nv}(t) \mathbf{u}_{m\mu}^{nv} + (\text{nichtlineare Terme}) \quad (3.1)$$

$\tau_{nv} = 1$ falls der Platz (nv) besetzt ist, ansonsten $\tau_{nv} = 0$. $\mathbf{u}_{m\mu}^{nv}$ ist der Beitrag des Atoms (nv) zur Gesamtverschiebung des Atoms $(m\mu)$. Die Zeitabhängigkeit beschreibt hier nur den Einfluß der Defektdynamik auf die Verschiebungen der Gitteratome; die Wechselwirkung mit den thermischen Auslenkungen soll vorerst nicht behandelt werden, das heißt $\mathbf{u}_{m\mu}^{nv}$ stellt sich instantan ein. Im folgenden gehen wir von der Superposition der Verschiebungen aus und beschränken uns auf den linearen Term in (3.1).

Die Verschiebungen einer homogenen Defektverteilung $\langle \tau_{nv} \rangle$ führen nur zu einem mittleren kontrahierten (aufgeweiteten) Gitter. Deshalb zerlegt man die Besetzungszahlen τ_{nv} zweckmäßigerweise in einen homogenen Anteil $\langle \tau_{nv} \rangle$ und einen fluktuierenden Anteil $\Delta \tau_{nv}(t)$.

$$\tau_{nv}(t) = \langle \tau_{nv} \rangle + \Delta \tau_{nv}(t) \quad (3.2)$$

Unser neues Referenzgitter ist dann definiert durch

$$\mathbf{R}'_{m\mu} = \mathbf{R}_{m\mu} + \sum_{nv} \langle \tau_{nv} \rangle \mathbf{u}_{m\mu}^{nv} \quad (3.3)$$

mit den lokalen Verschiebungen

$$\delta \mathbf{R}'_{m\mu}(t) = \sum_{nv} \Delta \tau_{nv}(t) \mathbf{u}_{m\mu}^{nv} \quad (3.4)$$

$$\text{wobei gilt: } \sum_{m\mu} \delta \mathbf{R}'_{m\mu}(t) = 0 \quad (3.5)$$

Das Verschiebungsfeld $\mathbf{u}_{m\mu}^{nv}$ eines Defektes wird im allgemeinen durch eine kurzreichweitige Kraftverteilung $\mathbf{f}_m$ beschrieben (Kanzaki 1957). Dabei werden diese fiktiven Kräfte $\mathbf{f}_m$ so ge-

wählt, daß sie im defektfreien Gitter dieselben Verschiebungen der Wirtsatome verursachen wie der Defekt selbst. Diese Kanzaki-Kräfte sind nicht gleichzusetzen mit den tatsächlichen Kräften, die der Defekt auf seine Umgebung ausübt.

3.1.1 Kraftdipoltensor P_{ij}

Zur Beschreibung des Fernfeldes der Verschiebungen genügt der erste nicht verschwindende Term einer Multipolentwicklung der Kraftverteilung, der Kraftdipoltensor P_{ij} (Kröner 1958)

$$P_{ij} = \sum_{m\mu} R_{m\mu}^i f_{m\mu}^j \quad (3.6)$$

Außer bei der Beschreibung des Verschiebungsfeldes geladener Defekte (Gillan 1986) genügt es im allgemeinen, nur Kräfte auf nächste Nachbarn anzusetzen. Der symmetrische Tensor P_{ij} besitzt die Symmetrie des Defektplatzes. Für die Diskussion der diffusen Streuung erweist es sich als sehr hilfreich, ihn in seine Symmetrieelemente zu zerlegen. Für Kristalle, die zu der kubischen Punktgruppe O_h gehören, reduziert sich ein symmetrischer Tensor auf die drei irreduziblen Darstellungen A_{1g} (totalsymmetrisch), E_g (tetragonal) und T_{2g} (trigonal) (Altmann und Cracknell 1965, Mugli 1971).

Ein Kraftdipoltensor beliebiger Defektsymmetrie läßt sich dann schreiben als (siehe Tab. 3-1)

$$P_{ij} = \sum_{\alpha} Y_{\alpha}(\vartheta, \varphi) P_{ij}^{\alpha} \quad (3.7)$$

Die sogenannten kubischen Harmonischen $Y_{\alpha}(\alpha=0-5)$ sind symmetrieadaptierte Linearkombinationen der sphärischen Harmonischen Y_l^m zum Drehimpuls $l=2$ und $l=0$ (Altmann und Cracknell 1965). Die Polarkoordinaten $\Omega=(\vartheta, \varphi)$ bezeichnen die entsprechenden Winkel einer ausgezeichneten Symmetrieachse des Defektes zur kristallographischen z-Achse.

In der Hauptsache wird uns der Kraftdipoltensor für die [111]- und [100]-Hantel beschäftigt.

$$P_{ij}[111] = C \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + B \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

$$P_{ij}[100] = C \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + A \cdot \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Die trigonalen und die tetragonalen Anteile wurden dabei zusammengefaßt.

$$P_{ij}[111] = P_{ij}^A + P_{ij}^T \quad (3.10)$$

$$P_{ij}[100] = P_{ij}^A + P_{ij}^E \quad (3.11)$$

Der totalsymmetrische Anteil von P_{ij} ist unabhängig von der Orientierung des speziellen Defektes (siehe auch (3.14)).

α	Darstellung	$Y_\alpha(\Omega)$	P_{ij}^α
0	A_{1g}	$Y_0^0(\Omega)$	$C \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
1	E_g	$Y_2^0(\Omega)$	$A \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}$
2	E_g	$(Y_2^2 + Y_2^{-2}) / \sqrt{2}$	$A \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
3	T_{2g}	$-i(Y_2^2 - Y_2^{-2}) / \sqrt{2}$	$B \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
4	T_{2g}	$-i(Y_2^1 - Y_2^{-1}) / \sqrt{2}$	$B \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
5	T_{2g}	$(Y_2^1 + Y_2^{-1}) / \sqrt{2}$	$B \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Tab. 3-1: Symmetrierzerlegung des Kraftdipoltensors im kubischen Kristallsystem

3.1.2 Verschiebungsfeld

Im Rahmen der elastischen Kontinuumstheorie hat das langreichweitige Verschiebungsfeld eines Punktdefektes die Form

$$u_i(\mathbf{r}) = - \sum_{kj} \partial_k G_{ij}(\mathbf{r}) \cdot P_{jk} \quad (3.12)$$

Da die elastische Greensfunktion $G_{ij}(\mathbf{r})$ proportional zu $1/r$ ist, nimmt das Verschiebungsfeld mit $1/r^2$ ab, während die Richtungsabhängigkeit durch die Symmetrie des Kraftdipolensors und die Anisotropie des Kristalls bestimmt wird.

Die lokalen Verschiebungen (3.4) nehmen dann folgende Gestalt an (im Referenzgitter):

$$\delta R_{m\mu}^i(t) = - \sum_{nv} \Delta \tau_{nv}(t) \sum_{kj} \partial_k G_{ij}(\mathbf{R}_{m\mu}, \mathbf{R}_{nv}) \cdot P_{jk}(\mathbf{R}_{nv}) \quad (3.13)$$

Die durch das Verschiebungsfeld des Defektes (im unendlichen Kristall) verursachte homogene Gitterkontraktion erhält man, indem man (3.12) in (3.3) einsetzt. Aus der Summation über alle Untergitter (Orientierungen) μ folgt bei Gleichverteilung der Defektorientierungen

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} \langle \tau_{nv} \rangle P_{jk}(\mathbf{R}_{nv}) &= x \cdot P_{jk}^A \\ &= x \cdot C \cdot \delta_{jk} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Folglich ist für die Volumenkontraktion nur der totalsymmetrische Anteil relevant.

Unter Einschluß der Bildkräfte, welche von der freien Oberfläche des Kristalls herrühren, ergibt sich für die relative Gitterkonstantenänderung $\Delta a/a$:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{x}{v_{E.Z.}} \cdot \frac{C}{(C_{11} + 2C_{12})} \quad (3.15)$$

sowie das Relaxationsvolumen ΔV_D des Defektes

$$\Delta V_D = \frac{3C}{(C_{11} + 2C_{12})} \quad (3.16)$$

3.1.3 Fouriertransformierte des Verschiebungsfeldes

Für die Diskussion der diffusen Neutronenstreuung benötigen wir die Fouriertransformierte des Verschiebungsfeldes $\mathbf{u}_{\mu}(\mathbf{q}, t)$.

$$\mathbf{u}_{\mu}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{Nm_{\mu}}} \sum_m \sum_{nv} \Delta \tau_{nv}(t) \mathbf{u}_{m\mu}^{nv} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{m\mu}} \quad (3.17)$$

Gleichung (3.17) hat die Form einer Faltung. Damit wird die Fouriertransformierte zu

$$\mathbf{u}_{\mu}(\mathbf{q}, t) = \sum_{\nu} \mathcal{C}_{\nu}(\mathbf{q}, t) \mathbf{u}_{\mu}^{\nu}(\mathbf{q}) \quad (3.18)$$

mit der Fouriertransformierten des Verschiebungsfeldes des Einzeldefektes v

$$\mathbf{u}_\mu^v(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_\mu}} \sum_m \mathbf{u}_{m\mu}^{0v} e^{i \mathbf{q} \mathbf{R}_{m\mu}} \quad (3.19)$$

und der Fouriertransformierten der Defektfluktuationen auf Untergitter v

$$c_v(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \Delta \tau_{nv}(t) e^{i \mathbf{q} \mathbf{R}_{nv}} \quad (3.20)$$

In einem Gitter mit unterschiedlichen Atomen pro Elementarzelle muß zwischen akustischen und optischen Auslenkungen unterschieden werden. Die optischen Moden werden jedoch erst bei großen reduzierten Gittervektoren $\mathbf{q}$ für die "Zwischenreflex"-Streuung relevant. Eine ausführliche Analyse der Kopplung zwischen einem Hantelmolekül und den akustischen und optischen Auslenkungen findet man bei Michel und Rowe (1985). Sie zeigen unter anderem auch, daß ein Abweichen des Moleküls von der zentrosymmetrischen Gestalt sich stark bei den optischen Auslenkungen jedoch kaum bei den akustischen bemerkbar macht.

Zur Beschreibung der langwelligen Fluktuationen des Verschiebungsfeldes transformieren wir die $\mathbf{u}_\mu(\mathbf{q})$ ins Schwerpunktsystem und betrachten nur noch die Auslenkungen der primitiven Einheitszelle.

$$\mathbf{u}_\mu^v(\mathbf{q}) \rightarrow \mathbf{u}^v(\mathbf{q}) := \sum_\mu \sqrt{\frac{m_\mu}{m}} \mathbf{u}_\mu^v(\mathbf{q}) \quad (3.21)$$

mit
$$\mathbf{u}^v(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_m \mathbf{u}_m^v e^{i \mathbf{q} \mathbf{R}_m} \quad (3.22)$$

Die Verschiebung $\mathbf{u}_m^v$ der Einheitszelle m bei $\mathbf{R}_m$ wird durch den Defekt v bei $\mathbf{R}_{0v}$ hervorgerufen.

3.2 Defektkorrelationen

Die Entwicklung der Besetzungsfuktuationen $\Delta \tau_{nv}$ nach Konzentrationswellen (3.20) geht auf Krivoglaз (1969) zurück. Er zeigte, daß die defektinduzierte, kohärente diffuse Neutronenstreuung direkt mit $\langle |c_\mu(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle$ verknüpft ist. Eine grundlegende Herleitung findet man bei Dietrich und Fenzl (1988), die ausführlich auf den Einfluß der Korrelationen kubischer Defekte eingehen. Im folgenden wollen wir uns jedoch hauptsächlich mit den Orientierungskorrelationen nichtkubischer Defekte beschäftigen.

$\langle |c_{\mu}(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle$ ist die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion $g_{m\mu}^{nv}$ der Defekte.

$$g_{m\mu}^{nv}(t) = \langle \tau_{m\mu}(t) \tau_{nv}(0) \rangle - \langle \tau_{m\mu}(t) \rangle \langle \tau_{nv}(0) \rangle \quad (3.23)$$

Die Klammer $\langle \rangle$ bezeichnet die thermische sowie die Konfigurationsmittelung. Für Defekte auf gleichen Untergittern μ folgt:

$$\begin{aligned} g_{\mu\mu}(\mathbf{q}, t) &= \langle c_{\mu}(\mathbf{q}, t) c_{\mu}^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \\ &= \langle \tau_{m\mu}(t) \tau_{m\mu}(0) \rangle - \tau_{\mu}^2 + \frac{1}{N} \sum_{m \neq n, n} g_{m\mu}^{n\mu}(t) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \end{aligned} \quad (3.24)$$

mit $\tau_{\mu} = \langle \tau_{m\mu}(t) \rangle$;

sowie bei $v \neq \mu$

$$g_{\mu\nu}(\mathbf{q}, t) = \langle \tau_{m\mu}(t) \tau_{m\nu}(0) \rangle - \tau_{\mu} \tau_{\nu} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{r}_{\nu})} + \frac{1}{N} \sum_{m \neq n, n} g_{m\mu}^{n\nu}(t) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{m\mu} - \mathbf{R}_{n\nu})} \quad (3.25)$$

Der erste Summand in (3.24) und (3.25) beschreibt die Korrelation zufallsverteilter Defekte. Der zweite Term berücksichtigt die Korrelation zwischen den Defekten.

3.2.1 Orts- und Orientierungskorrelationen

Aufgrund der lückenlosen Mischbarkeit des Systems $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ setzen wir voraus, daß die CN^- Defekte zufällig auf den Gitterplätzen verteilt sind. Diese *Ortskorrelation* ist temperaturunabhängig, da die Defekte in dem von uns untersuchten Temperaturbereich von 8K bis 300K immobil sind. Unabhängig davon reorientiert der Defekt jedoch zum Beispiel sehr rasch auf seinen vier äquivalenten $[111]$ Orientierungen und somit auch sein Verzerrungsfeld. Diese Reorientierungsdynamik hat eine starke Temperaturabhängigkeit der *Korrelation der Orientierungen* der CN^- Hanteln zur Folge.

Um die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion der Defekte in einen Orts- und einen Orientierungsanteil zu separieren, verwenden wir die Zerlegung des Kraftdipolentensors (3.1.1) und damit des langreichweitigen Verschiebungsfeldes in seine Symmetrieteile (siehe Abb. 3-1).

Die totalsymmetrische Komponente P_{ij}^A beschreibt die orientierungsunabhängige homogene Gitterkontraktion, während die trigonale (tetragonale) Komponente $P_{ij}^T (P_{ij}^E)$ stark orientierungsabhängig ist und die Scherverzerrungen parametrisiert. Wie wir im folgenden sowie in Kapitel 3.3.2 noch zeigen werden, können wir formal o.B.d.A. die CN^- Hanteln durch eine Zerle-

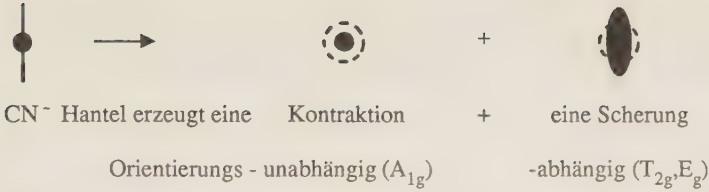


Abb. 3-1: Symmetriezerlegung des Verzerrungsfeldes der CN^- Hanteln

gung in 2 Defekte beschreiben, einen rein kubischen Defekt und einen reinen Orientierungsdefekt, der im Falle von $[111]$ Hanteln nur trigonale Symmetrieteile enthält sowie bei $[100]$ Hanteln nur tetragonale. Die Defektuntergitter, welche für die in $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ relevanten Orientierungen berücksichtigt werden müssen, zeigt schematisch Abb. 3-2.

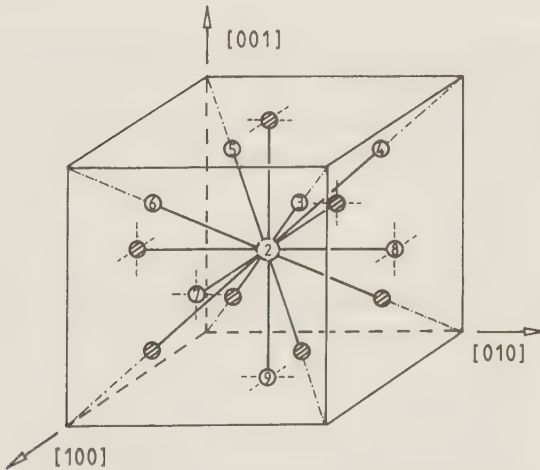


Abb. 3-2: Defektuntergitter im kubischen $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ Kristall; $\circ = \text{C}$, $\otimes = \text{N}$

Die Untergritter $\mu=3-6$ bezeichnen die $[111]$ Orientierungen und werden abkürzend Symmetrietyp $d=2$ genannt; $\mu=7-9$ bezeichnet die $[100]$ Orientierungen (Symmetrietyp $d=3$). Der Untergritterplatz $\mu=2$ mit rein kubischer Symmetrie (Symmetrietyp $d=1$) ist entweder von einem Br^-

besetzt ($\tau_2 = 1$) oder er ist unbesetzt ($\tau_2 = 0$). Das Untergitter $\mu=1$ ist in $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ defektfrei und nur von K^+ besetzt. Die Besetzungszahlen $\tau_{m\mu}$ ($\mu=2-9$) in der Einheitszelle m sind für die verschiedenen μ natürlich eindeutig korreliert. Es gelten folgende Summenregeln:

$$\sum_{\mu=2}^9 \tau_{\mu} = 1 \quad (3.26)$$

und damit
$$\sum_{v=2}^9 g_{m\mu}^{nv} = 0 \quad (3.27)$$

Für einen kubischen Kristall folgt aus (3.27)

$$g_{m2}^{n2} + 4 g_{m2}^{n3} + 3 g_{m2}^{n7} = 0 \quad (3.28)$$

Weiterhin ergibt sich aus (3.27)

$$\sum_{\mu=3}^9 \sum_{v=3}^9 g_{m\mu}^{nv} = g_{m2}^{n2} \quad (3.29)$$

Da im folgenden nur die Besetzungszahlen des CN^- Defektes verwendet werden, ersetzen wir τ_2 , die Besetzungszahl von Br^- , durch $\tau_2^{\text{CN}} := 1 - \tau_2$, welche unabhängig von der CN^- Orientierung angibt, ob auf dem Br^- Platz ein CN^- Molekül sitzt. Für die Fluktuation $\Delta \tau_2^{\text{CN}}$ dieser Besetzungszahl folgt dann $\Delta \tau_2^{\text{CN}} = -\Delta \tau_2$ sowie aus (3.26)

$$\Delta \tau_2^{\text{CN}} = \sum_{\mu=3}^9 \Delta \tau_{\mu} \quad (3.30)$$

Mit $\tau_2 \rightarrow \tau_2^{\text{CN}}$ ergeben sich auch folgende Ersetzungen in (3.27) - (3.29)

$$g_{m2}^{nv} \rightarrow -g_{m2}^{nv} \quad (v = 3-9) \quad \text{sowie} \quad g_{m2}^{n2} \rightarrow +g_{m2}^{n2} \quad (3.31)$$

In Tab. 3-1 wurden die Charakteristika der Untergitter zusammengefaßt.

Untergitter: μ	Symmetrietyp d	Ion, Defekt
1		K^+
2	1=(kubisch)	Br^- , CN^-
3 - 6	2=(trigonal)	CN^- [111]; 4 äquivalente Orientierungen
7 - 9	3=(tetragonal)	CN^- [100]; 3 äquivalente Orientierungen

Tab. 3.1: Untergitter in $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$

Im Prinzip müßten z.B. bei [111] Orientierungen 8 verschiedene Untergitter berücksichtigt werden, da in die Laueamplitude A_L (3.76) die Kopf - Schwanz-Asymmetrie von CN^- aufgrund der unterschiedlichen Streulängen und unterschiedlichen Abstände a_C und a_N eingeht (siehe Abb. 3-3).

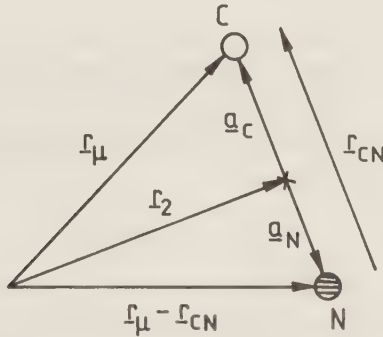


Abb. 3-3: Definition der CN^- Hantel-Vektoren r_{CN} , a_C , a_N

Das langreichweitige Verzerrungsfeld (3.12) sowie die antisymmetrische diffuse Streuung (3.98) sind jedoch invariant gegenüber einer Ersetzung von r_{CN} durch $-r_{CN}$, weshalb es im folgenden genügt, nur vier unterschiedliche [111] Orientierungen zu betrachten.

Da C und N ein starres Molekül mit festem Abstand r_{CN} bilden, besetzen sie formal dasselbe Untergitter μ . Andernfalls wäre die Möglichkeit gegeben, daß z.B. C von N ausgelenkt würde. Die Auslenkung $\delta R'_{m\mu}$ (3.4) hervorgerufen von CN^- lautet deshalb:

$$\delta R'_{m\mu} = \sum_n \Delta \tau_{n2} u_{m\mu}^{n2} + \sum_n \sum_{v=3}^9 \Delta \tau_{nv} \{ u_{m\mu}^{nv}(C) + u_{m\mu}^{nv}(N) \} \quad (3.32)$$

$u_{m\mu}^{nv}(C)$ bedeutet die Auslenkung eines Atoms (Moleküls) $m\mu$ auf dem Untergitter μ bei $R'_{m\mu}$ durch C bei $R'_{nv} = R'_{n2} + a_{v,C}$. Die Fouriertransformierte des Verschiebungsfeldes (3.17) ergibt sich damit zu

$$u_{\mu}(q, t) = c_2(q, t) u_{\mu}^2(q) + \sum_{v=3}^9 \left\{ c_{v,C}(q, t) u_{\mu}^{v,C}(q) + c_{v,N}(q, t) u_{\mu}^{v,N}(q) \right\} \quad (3.33)$$

mit
$$c_{v,C}(q, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \Delta \tau_{nv}(t) e^{i q(R'_{n2} + a_{v,C})} \quad (3.34)$$

In Kontinuumsnäherung ist

$$c_{v,C}(\mathbf{q}, t) = c_{v,N}(\mathbf{q}, t) = c_v(\mathbf{q}, t) \quad (3.35)$$

und damit die Fouriertransformierte des Verschiebungsfeldes

$$\mathbf{u}_\mu(\mathbf{q}, t) = \sum_{v=2}^9 c_v(\mathbf{q}, t) \mathbf{u}_\mu^v(\mathbf{q}) \quad (3.36)$$

$$\text{mit} \quad \mathbf{u}_\mu^v(\mathbf{q}) = \mathbf{u}_\mu^{v,C}(\mathbf{q}) + \mathbf{u}_\mu^{v,N}(\mathbf{q}) \quad \text{für } v \in \{3 - 9\} \quad (3.37)$$

Als *Ortskorrelation* g_v der CN⁻ Hanteln, welche deren orientierungsunabhängige Verteilung auf den Br⁻ Gitterplätzen beschreibt, definieren wir

$$g_v = g_{d=1} := g_{m2}^{n2} = \sum_{\mu=3}^9 \sum_{v=3}^9 g_{m\mu}^{nv} \quad (3.38)$$

Da wir voraussetzen können, daß die CN⁻ Defekte zufällig auf den Gitterplätzen verteilt sind, folgt:

$$g_v(\mathbf{q}) = \langle \tau_2 \rangle (1 - \langle \tau_2 \rangle) = x(1-x) \quad (3.39)$$

x ist die auf die Zahl der primitiven Elementarzellen bezogene Konzentration der CN⁻ Moleküle.

Die *Orientierungskorrelationen* sind mit der Besetzung der Untergitter vom Symmetrietyp $d=2$ und $d=3$ verknüpft. Da die (KBr)_{1-x}(KCN)_x Mischkristalle bei Konzentrationen $x < 0.6$ bis zu den tiefsten Temperaturen in der NaCl-Struktur bleiben, auch Andeutungen einer Überstruktur sind in der Literatur bisher nicht beobachtet worden, können wir voraussetzen, daß die Korrelationen auf den äquivalenten Untergittern für $d=2$ oder $d=3$ identisch sind

$$g_{\mu\mu}(\mathbf{q}) = g_{vv}(\mathbf{q}) \quad (3.40)$$

$$g_{\mu\nu}(\mathbf{q}) = g_{\mu\kappa}(\mathbf{q}), \quad \mu \neq \nu, \kappa$$

$$d=2: \mu, \nu, \kappa \in \{3 - 6\}; \quad d=3: \mu, \nu, \kappa \in \{7 - 9\} \quad (3.41)$$

Die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion $g_{\mu\nu}$ der Defektsymmetrien $d=2,3$ lauten für $\mu=\nu$ (falls die Defekte nur in einer einzigen Orientierung vorliegen):

$$g_{\mu\mu}(\mathbf{q}) = \frac{x}{n_d} \left(1 - \frac{x}{n_d}\right) + \frac{1}{N} \sum_{n \neq m, m} g_{m\mu}^{n\mu} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \quad (3.42)$$

sowie für $\mu \neq \nu$

$$g_{\mu\nu}(\mathbf{q}) = -\left(\frac{x}{n_d}\right)^2 e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)} + \frac{1}{N} \sum_{n \neq m, m} g_{m\mu}^{n\nu} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{m\mu} - \mathbf{R}_{n\nu})} \quad (3.43)$$

n_d bezeichnet die Anzahl der äquivalenten Untergitter μ einer bestimmten Defektsymmetrie d.

Da wie unsere experimentellen Ergebnisse zeigen werden, sich die CN^- Hanteln vorzugsweise parallel oder antiparallel ausrichten, bleibt von den gemischten Korrelationen $g_{\mu\nu}(\mathbf{q})$ nur der erste Term übrig, der die zufälligen Korrelationen beschreibt. In Kontinuumsnäherung lautet er

$$g_{\mu\nu}(\mathbf{q}) = -\left(\frac{x}{n_d}\right)^2 \quad (3.44)$$

Als *Orientierungskorrelation* $g_O(\mathbf{q})$ definieren wir

$$g_O(\mathbf{q}) = g_{d=2,3}(\mathbf{q}) := n_d (g_{\mu\mu}(\mathbf{q}) - g_{\mu\nu}(\mathbf{q})) \quad (3.45)$$

da, wie in 3.3.1 gezeigt wird, die diffuse Streuung direkt proportional zu dieser Größe ist. In Kontinuumsnäherung ergibt sich mit (3.44) für $g_O(\mathbf{q})$:

$$g_O(\mathbf{q}) = x + \frac{n_d}{N} \sum_{n \neq m, m} \frac{n_{\mu d}}{g_{m\mu d}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \quad (3.46)$$

Da die kubischen Defektanteile (Symmetriotyp $d=1$) nicht unabhängig sind von den Orientierungsanteilen (Symmetriotyp $d=2,3$), verschwinden auch die zugehörigen *Mischkorrelations-terme* g_{VO} nicht:

$$g_{VO}^d(\mathbf{q}) := n_d g_{2\mu_d}(\mathbf{q}) \quad (3.47)$$

Aus der Summenregel (3.28) folgt mit (3.31)

$$g_{VO}^2(\mathbf{q}) + g_{VO}^3(\mathbf{q}) = g_V(\mathbf{q}) \quad (3.48)$$

und damit im Spezialfall reiner [111] Orientierungen

$$g_{VO}^2(\mathbf{q}) = x(1 - x) \quad (3.49)$$

Wie sich in 3.3.1 zeigen wird, treten diese gemischten Korrelationen nur in der antisymmetrischen diffusen Streuung und in der Lauestreuung auf, nicht jedoch in der Huangstreuung.

Eine parallele oder antiparallele Ausrichtung der CN^- Hanteln entspricht in unserem Bild der Besetzung eines einzigen Orientierungsuntergitters μ ($\mu=3-9$) durch die daran beteiligten Molekü-

le. Das Analogon bei den binären Legierungen ist die Entmischung. Korrelationen, die zu solch einer Entmischung führen, haben in der Regel eine Zunahme des Spektrums der Besetzungsfuktuationen $g_{\mu\mu}(\mathbf{q})$ bei kleinen q Werten zur Folge (KrivoglaZ 1969). Korrelationen, welche die Besetzung unterschiedlicher Untergitter bevorzugen, führen zur Ausbildung einer geordneten Lösung und einer Abnahme von $g_{\mu\mu}(\mathbf{q})$ bei kleinen q .

Die Ausbildung eines Bereiches oder Clusters mit parallel ausgerichteten, räumlich zufallsverteilten CN-Hanteln ist auch der Kaskadenkorrelation von Defekten nach Tieftemperatur-Neutronenbestrahlung vergleichbar. Man erhält dort für $g(\mathbf{q})$ folgenden Ausdruck (Grasse et al. 1982, Dederichs 1970)

$$g(\mathbf{q}) = c(1 - c) + c(Z - 1) \cdot \Phi^2 \quad (3.50)$$

mit
$$\Phi = \frac{1}{V_K} \int c_K(\mathbf{r}) e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dV$$

Z = mittlere Zahl der Defekte in der Kaskade

c = mittlere Zahl der Defekte pro primitiver Einheitszelle

$$V_K = \int c_K(\mathbf{r}) dV$$

$c_K(\mathbf{r})$ gibt die Defektverteilung in der Kaskade wieder.

Die Kaskadenkorrelation ist eine räumliche Anhäufung von im Ort und der Orientierung zufallsverteilten Defekten (Zwischengitteratome und Leerstellen). In unserem Falle haben wir es mit einer räumlichen Anhäufung von im Ort zufallsverteilten Defekten in nur einem Orientierungsuntergitter zu tun. D.h. $g(\mathbf{q})$ entspricht $n_d \cdot g_{\mu_d \mu_d}(\mathbf{q})$, c der Konzentration x sowie Z der Anzahl an CN-Hanteln, die im Cluster parallel ausgerichtet sind.

Der erste Term in $g_0(\mathbf{q})$ (3.46), der die zufällige Korrelation beschreibt, ist verschieden von dem in (3.50). Hier kommt zum Ausdruck, daß man auf einem Kristalluntergitter 100% reine Orientierungsdefekte (Spur $P_{ij}=0$) erzeugen kann, jedoch nur maximal 50% reine kubische Defekte. Denn wenn man die nominelle Konzentration von z.B. substitutionellen Defekten mit rein kubischem Verzerrungsfeld auf 100% erhöht, liegt wieder ein ideales Gitter vor.

Der zweite Term in (3.50) und (3.46) beschreibt die Abweichung von der zufälligen Korrelation. Im Falle $q \rightarrow 0$ geht $\Phi(\mathbf{q}) \rightarrow 1$, da alle im Cluster korrelierten Defekte in Phase streuen. Die kohärente Addition aller Streubeiträge führt damit zu einer Erhöhung von $g_0(q=0)$ um den Faktor Z

gegenüber der zufälligen Korrelation.

$$g_O(\mathbf{q} \rightarrow 0) = Z \cdot x \quad (3.51)$$

Die q -Abhängigkeit von $g(q)$ ist für eine kugelförmige Defektverteilung in Abb. 3-4 gezeigt (Rauch 1987).

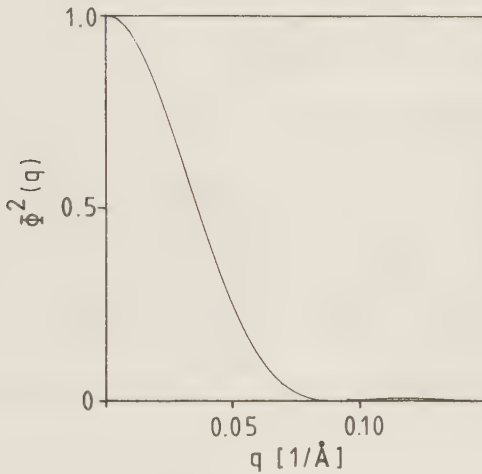


Abb. 3-2: Clusterformfunktion $\Phi^2(q)$ für kugelförmige Defektverteilung mit dem Radius $R_K = 50\text{\AA}$.

Über dieses simplifizierte Modell hinausgehend kann man aus der q -Abhängigkeit und vor allem der Temperaturabhängigkeit von $g_O(q)$ wichtige Aufschlüsse über die Wechselwirkung zwischen den Defekten erhalten.

3.3 Kohärente diffuse Streuung von Neutronen an Kristallen mit Punktdefekten

Um die strukturellen Eigenschaften des Mischkristallsystems $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ zu untersuchen, bedienen wir uns der von den CN^- Defekten in der KBr - Matrix hervorgerufenen Gitterverzerrungen. Aus der kohärenten Streuung von Neutronen am Verschiebungsfeld der Defekte erhalten wir wesentliche Aufschlüsse über die Paarkorrelation der CN^- Moleküle sowie über die statische und dynamische Wechselwirkung des einzelnen Defektes mit dem Gitter. Die Untersuchung der Braggreflexe des defekten Kristalls ermöglicht es, Aussagen über die zeitlich gemittelte Orientierung eines einzelnen Moleküls zu treffen.

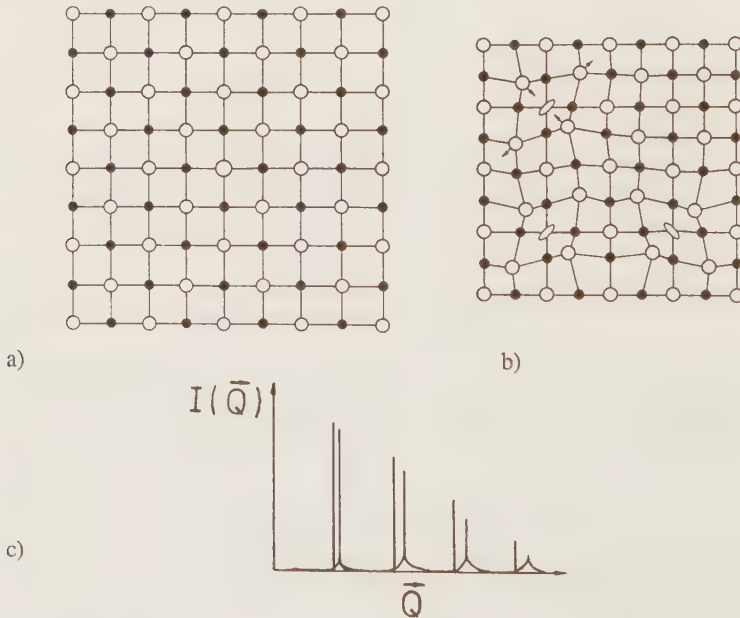


Abb. 3-5: Neutronenstreuung an defekten Kristallen

a) ideales KBr Gitter, b) Gitter mit CN^- Defekten, c) Streuintensität entlang einer reziproken Gitterrichtung

In diesem Abschnitt sollen kurz die wichtigsten Aspekte der kohärenten, diffusen Neutronenstreuung behandelt werden. Zur Herleitung der grundlegenden Begriffe der Theorie der Neutronenstreuung sei auf das Lehrbuch von Marshall und Lovesey (1971) verwiesen, weiterführende Überlegungen zur Theorie der diffusen Streuung sind in zusammenfassenden Arbeiten von Krivoglaz (1969), Trinkaus (1972) und Dederichs (1973) zu finden.

Nach Van Hove (1954) ist der kohärente Streuquerschnitt für Neutronen gegeben durch

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} N \sum_{\mu\nu} b_\mu b_\nu S_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (3.52)$$

mit
$$S_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G_{\mu\nu}(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt \quad (3.53)$$

der räumlichen und zeitlichen Fouriertransformierten der partiellen Paarkorrelationsfunktion $G_{\mu\nu}(\mathbf{r}, t)$

$$\begin{aligned} G_{\mu\nu}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{Q} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}} \frac{1}{N} \sum_{mn} \langle \tau_{m\mu}(0) \tau_{n\nu}(t) e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{m\mu}(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{n\nu}(t)} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{mn} \int d\mathbf{r}' \langle \tau_{m\mu}(0) \tau_{n\nu}(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{r}_{m\mu}(0)) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{n\nu}(t)) \rangle \end{aligned} \quad (3.54)$$

$\mathbf{r}_{m\mu}(t)$ bezeichnet die Position des Atoms ($m\mu$) zur Zeit t

$$\mathbf{r}_{m\mu}(t) = \mathbf{R}_{m\mu} + \delta\mathbf{R}_{m\mu}(t) + \mathbf{v}_{m\mu}(t) \quad (3.55)$$

$\mathbf{v}_{m\mu}$ deren thermische Auslenkungen und b_μ die Streulänge der Atome (Moleküle) auf dem Untergitter μ .

Die räumliche Fouriertransformierte von $G_{\mu\nu}(\mathbf{r}, t)$ heißt die intermediäre Streufunktion

$$\begin{aligned} I_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, t) &= \int G_{\mu\nu}(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{mn} \langle \tau_{m\mu}(0) \tau_{n\nu}(t) e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{m\mu}(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{n\nu}(t)} \rangle \end{aligned} \quad (3.56)$$

Im folgenden nehmen wir an, daß die Gitterverschiebungen $\delta\mathbf{R}_{m\mu}(t)$ unabhängig sind von den thermischen Auslenkungen $\mathbf{v}_{m\mu}(t)$. Diese wichtige Annahme hat zur Folge, daß in dem daraus abzuleitenden Formalismus der Einfluß der Gitterrelaxation auf das zeitabhängige Verschiebungsfeld des Defektes nur phänomenologisch beschrieben werden kann. Als direkte Konsequenz ergibt sich die in Glg. (3.1) eingeführte Zeitabhängigkeit des Verschiebungsfeldes $\delta\mathbf{R}_{m\mu}(t)$. Auf die exaktere Behandlung dieses Problems wird in Kapitel (3.3.3) näher eingegangen.

Unter dieser Voraussetzung faktorisiert $I_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, t)$ in einen diffusiven Anteil und einen Schwingungsanteil

$$\begin{aligned} I_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, t) &= \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_{m\mu} - \mathbf{R}_{n\nu})} \langle \tau_{m\mu}(0) \tau_{n\nu}(t) e^{-i\mathbf{Q}\delta\mathbf{R}_{m\mu}(0)} e^{i\mathbf{Q}\delta\mathbf{R}_{n\nu}(t)} \rangle \\ &\quad \cdot \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{v}_{m\mu}(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{v}_{n\nu}(t)} \rangle \end{aligned} \quad (3.57)$$

Bei gaußverteilten thermischen Auslenkungen $\mathbf{v}_{m\mu}(t)$ läßt sich die Mittelung im Schwingungsanteil einfach durchführen. In dem sich ergebenden Ausdruck ist nur der "Nullphononen"-Beitrag relevant, da die inelastischen Beiträge wie Einphononenstreuung und höhere Anregungen in der folgenden Diskussion keine Rolle spielen.

Wir erhalten damit für $I_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, t)$

$$I_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{-i \mathbf{Q}(\mathbf{R}_{m\mu} - \mathbf{R}_{n\nu})} e^{-(M_{\mu} + M_{\nu})} \cdot \langle \tau_{m\mu}(0) \tau_{n\nu}(t) e^{-i \mathbf{Q} \delta \mathbf{R}_{m\mu}(0)} e^{i \mathbf{Q} \delta \mathbf{R}_{n\nu}(t)} \rangle \quad (3.58)$$

Der zeitunabhängige Faktor $e^{-M_{\mu}}$ ist der thermische Debye-Waller Faktor

$$e^{-M_{\mu}} \equiv e^{-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{v}_{m\mu})^2 \rangle} \quad (3.59)$$

Bei der Ermittlung von $S_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, \omega)$

$$S_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int I_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, t) e^{-i \omega t} dt \quad (3.60)$$

treten zwei wichtige Spezialfälle auf:

Integrieren wir $\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega}$ über alle quasielastischen Energieüberträge $\omega_{q.e.}$ (zentriert um $\omega=0$) bei konstantem $\mathbf{Q}$, so erhält man den quasistatischen Streuquerschnitt

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) &= N \sum_{\mu\nu} b_{\mu} b_{\nu} \int_{q.e.} d\omega S_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, \omega) \\ &= N \sum_{\mu\nu} b_{\mu} b_{\nu} S_{\mu\nu}(\mathbf{Q}) \end{aligned} \quad (3.61)$$

$$\text{mit} \quad S_{\mu\nu}(\mathbf{Q}) = I_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, 0) = \int G_{\mu\nu}(\mathbf{r}, 0) e^{i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.62)$$

$I(\mathbf{Q}, 0)$ beschreibt die instantanen Korrelationen zwischen den Kernen; $S(\mathbf{Q})$ vermittelt somit eine "Blitzlichtaufnahme" ihrer Anordnung.

Eine ganz andere Zeitskala ist mit dem elastischen Streuquerschnitt verbunden

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega}(\mathbf{Q}, \omega = 0) = N \sum_{\mu\nu} b_{\mu} b_{\nu} I_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, \infty) \quad (3.63)$$

Für $t \rightarrow \infty$ verschwinden die Korrelationen zwischen $\delta \mathbf{R}_{m\mu}(0)$ und $\delta \mathbf{R}_{n\nu}(t)$ und man erhält

$$I_{\mu\nu}(\mathbf{Q}, \infty) = \frac{1}{N} \sum_{mn} \langle \tau_{m\mu} \rangle \langle \tau_{n\nu} \rangle e^{-i \mathbf{Q}(\mathbf{R}_{m\mu} - \mathbf{R}_{n\nu})} e^{-(M_{\mu} + M_{\nu})} \quad (3.64)$$

D.h. der elastische Streuquerschnitt ergibt ein zeitgemittelttes Bild über die Anordnung der Kerne, meßbar in den Braggintensitäten, die natürlich auch in $S_{\mu\nu}(\mathbf{Q})$ enthalten sind.

3.3.1 Quasistatische diffuse Streuung

Die energieintegrierte diffuse Streuung $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \langle A A^* \rangle$ läßt sich als Quadrat einer Amplitude $A(\mathbf{Q})$ schreiben, für welche nach (3.58) und (3.60) gilt

$$A(\mathbf{Q}) = \sum_{m\mu} \tau_{m\mu} b_{\mu} e^{i \mathbf{Q} \mathbf{R}_{m\mu}} e^{-M_{\mu}} e^{i \mathbf{Q} \delta \mathbf{R}_{m\mu}} \quad (3.65)$$

Falls auf *einem* Untergitter m zwei verschiedene Atomsorten (A, B) sitzen, muß $\tau_{m\mu} b_{\mu} e^{-M_{\mu}}$ ersetzt werden durch

$$\tau_{m\mu} b_{A\mu} e^{-M_{A\mu}} + (1 - \tau_{m\mu}) b_{B\mu} e^{-M_{B\mu}} \quad (3.66)$$

Sind die B "Atome" jedoch Leerstellen ($b_{B\mu}=0$) wie in unserem Fall, ist (3.65) ausreichend. Im Falle kleiner Verschiebungen $\delta \mathbf{R}_{m\mu}$, d.h.

$$|\mathbf{Q} \cdot \delta \mathbf{R}_{m\mu}| \ll 1 \quad (3.67)$$

läßt sich analog zu den thermischen Schwingungen die obige Mittelung durchführen (Dietrich und Fenzl 1988). Indem wir von der Besetzungszahl $\tau_{m\mu}$ den homogenen Anteil $\langle \tau_{m\mu} \rangle$ abseparieren, folgt mit (3.1) und (3.2)

$$\begin{aligned} A(\mathbf{Q}) = & \sum_{m\mu} \langle \tau_{m\mu} \rangle b_{\mu} e^{-(M_{\mu} + L_{\mu})} e^{i \mathbf{Q} \mathbf{R}'_{m\mu}} + \\ & \sum_{m\mu} b_{\mu} e^{-(M_{\mu} + L_{\mu})} e^{i \mathbf{Q} \mathbf{R}'_{m\mu}} [\Delta \tau_{m\mu} + \langle \tau_{m\mu} \rangle i \mathbf{Q} \delta \mathbf{R}'_{m\mu}] + \dots \end{aligned} \quad (3.68)$$

$$\text{mit} \quad L_{\mu} := \frac{1}{2} \langle (\mathbf{Q} \delta \mathbf{R}'_{m\mu})^2 \rangle \quad (3.69)$$

Der erste Term in (3.68) liefert die Braggreflexe des mittleren Gitters und wird in Kapitel 5. näher behandelt. Die diffuse Streuintensität wird von der zweiten Summe bestimmt. Beide Anteile sind mit dem "statischen" Debye-Waller Faktor e^{-L} gewichtet, der das Analogon zum thermischen DWF ist. Terme höherer Ordnung wie z.B. $\Delta \tau_{m\mu} i \mathbf{Q} \delta \mathbf{R}'_{m\mu}$ enthalten Korrelationen höherer Ordnung.

Alle folgenden Ausdrücke beziehen sich nur auf das mittlere Gitter, sodaß im weiteren Teil auf den Apostroph (') verzichtet wird. Führen wir noch die Fouriertransformierten der Fluktuationen in den Verschiebungen (3.19) und den Besetzungszahlen (3.20) ein, so folgt für die diffuse Streuung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{dif}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{m\mu} \sum_{\mathbf{q}} c_{\mu}(\mathbf{q}) F_{\mu}^D e^{i(\mathbf{Q}-\mathbf{q})\mathbf{R}_m} + F_{\mu} e^{i(\mathbf{Q}-\mathbf{q})\mathbf{R}_m} \frac{1}{\sqrt{m_{\mu}}} i \mathbf{Q} \sum_{\nu} c_{\nu}(\mathbf{q}) \mathbf{u}_{\mu}^{\nu}(\mathbf{q}) \right|^2 \right\rangle \quad (3.70)$$

wobei $F_{\mu} = \langle b_{\mu} \rangle e^{i(\mathbf{Q}-\mathbf{q})\mathbf{r}_{\mu}}$ (3.71)

$$\langle b_{\mu} \rangle = \langle \tau_{m\mu} \rangle b_{A\mu} e^{-(M_{A\mu} + L_{A\mu})} + (1 - \langle \tau_{m\mu} \rangle) b_{B\mu} e^{-(M_{B\mu} + L_{B\mu})} \quad (3.72)$$

$$F_{\mu}^D = b_{\mu}^D e^{i(\mathbf{Q}-\mathbf{q})\mathbf{r}_{\mu}} \quad (3.73)$$

$$b_{\mu}^D = b_{A\mu} e^{-(M_{A\mu} + L_{A\mu})} - b_{B\mu} e^{-(M_{B\mu} + L_{B\mu})} \quad (3.74)$$

Mit $\sum_m e^{i(\mathbf{Q}-\mathbf{q})\mathbf{R}_m} = N \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}, \mathbf{G}}$ (3.75)

erhalten wir für den Streuquerschnitt der diffusen Streuung im Grenzfall kleiner Verschiebungen

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{dif}(\mathbf{Q}) = N \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} \delta_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}, \mathbf{G}} \left\langle \left| \sum_{\mu} \left\{ c_{\mu}(\mathbf{q}) F_{\mu}^D + F_{\mu} \frac{1}{\sqrt{m_{\mu}}} i \mathbf{Q} \sum_{\nu} c_{\nu}(\mathbf{q}) \mathbf{u}_{\mu}^{\nu}(\mathbf{q}) \right\} \right|^2 \right\rangle \quad (3.76)$$

Der erste Term in (3.76), auch "Laueamplitude" A_L genannt, beschreibt die diffuse Streuung aufgrund der Unordnung in der Streulängenverteilung während der zweite, die Fernfeldamplitude A_F , von der Streuung am langreichweitigen Verzerrungsfeld der Defekte herrührt, die durch die räumliche Korrelation der Defekte moduliert wird.

Bei starken Verschiebungen, welche vor allem in der nahen Umgebung interstitieller Defekte auftreten, ist (3.76) nicht mehr streng gültig. Ihr Einfluß auf die Streuung kann nach Eisenriegler (1971) durch eine zusätzliche Streuamplitude $A_N(\mathbf{Q})$ berücksichtigt werden.

$$A_N(\mathbf{Q}) = \sum_{m\mu}^{NN} (e^{i \mathbf{Q} \mathbf{u}_{m\mu}^{0v}} - 1 - i \mathbf{Q} \mathbf{u}_{m\mu}^{0v}) e^{i \mathbf{Q} \mathbf{R}_{m\mu}} \quad (3.77)$$

Die Summation kann auf die Wirtsgitteratome direkt am Defekt beschränkt werden, wobei übli-

cherweise die lokalen Verschiebungen $\mathbf{u}_{m\mu}^{0v}$ der Wirtsgitteratome über die Greensche Funktion des idealen Gitters berechnet werden (Haubold 1974, Dosch 1980).

3.3.2 Huangstreuung

Die diffuse Streuung in der Nähe der Braggreflexe, für die gilt

$$\frac{q}{q_{B.Z.}} \ll 1; \quad \left| \mathbf{Q} \cdot \delta \mathbf{R}_{m\mu} \right| \ll 1 \quad (3.78)$$

wird auch Huangstreuung genannt (Huang 1947) und beschreibt das Verzerrungsfeld in großer Entfernung vom Defekt. In diesem Grenzfall genügt es, die Auslenkungen der primitiven Einheitszelle zu betrachten. Mit (3.21) und (3.22) ergibt sich damit aus (3.76)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{dif}(\mathbf{Q}) = N \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} \delta_{\mathbf{Q} - \mathbf{q}, \mathbf{G}} \left\langle \left| \sum_{\mu} c_{\mu}(\mathbf{q}) F_{\mu}^D + F \cdot i \mathbf{Q} \mathbf{u}(\mathbf{q}) \right|^2 \right\rangle \quad (3.79)$$

mit
$$\mathbf{u}(\mathbf{q}) = \sum_{\nu} c_{\nu}(\mathbf{q}) \mathbf{u}^{\nu}(\mathbf{q}) \quad (3.80)$$

und
$$F = \sum_{\mu} F_{\mu} \quad (3.81)$$

dem Strukturfaktor der mittleren Einheitszelle.

Gleichung (3.79) gilt noch allgemein für alle schwach verzerrenden Defekte. Bei starken Nahfeldverschiebungen muß der Korrekturterm (3.77) noch berücksichtigt werden, der jedoch nur durch Interferenz mit dem zweiten Summanden in (3.79), der Fernfeldamplitude, signifikante Intensitätsbeiträge im betrachteten $\mathbf{q}$ -Bereich liefert.

Bisher bezeichnen in (3.79) die Untergitterindizes μ, ν alle in Abb. 3-2 eingezeichneten atomaren Positionen plus den $\mathbf{K}^+$ Platz mit $\mu=1$. Eine explizite Trennung in kubische und nichtkubische Symmetrieteile wurde noch nicht durchgeführt. Um die einzelnen Intensitätsbeiträge von (3.79) zu berechnen, verwenden wir im folgenden die in 3.1.1 und 3.1.2 eingeführte Zerlegung des Verschiebungsfeldes $\delta \mathbf{R}_{m\mu}$ in seine Symmetrieteile.

Für die Fouriertransformierte des Verschiebungsfeldes $\mathbf{u}(\mathbf{q})$ (3.80) folgt aus (3.13) und (3.7)

$$\mathbf{u}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha=0}^5 \sum_{\nu=2}^9 c_{\nu}(\mathbf{q}) Y_{\alpha}^{\nu} \mathbf{u}_{\alpha}^{\nu}(\mathbf{q}) \quad (3.82)$$

mit
$$Y_0^{\nu} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad Y_{\alpha}^{\nu} = Y_{\alpha}(\vartheta_{\nu}, \varphi_{\nu}) \quad (3.83)$$

Nach Separation der kubischen Anteile ($\alpha=0$) erhält man

$$\mathbf{u}(\mathbf{q}) = \sum_{\nu=2}^9 c_{\nu}(\mathbf{q}) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \mathbf{u}_0^{\nu}(\mathbf{q}) + \sum_{\alpha=1}^5 \sum_{\nu=3}^9 c_{\nu}(\mathbf{q}) Y_{\alpha}^{\nu} \mathbf{u}_{\alpha}^{\nu}(\mathbf{q}) \quad (3.84)$$

Indem wir von den Summenregeln (3.26) - (3.30) sowie den in 3.2.1 definierten Orts- und Orientierungskorrelationen ((3.39), (3.45)) Gebrauch machen, folgt

$$\langle |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \sum_{d=1}^3 g_d(\mathbf{q}) \langle |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}^d(\mathbf{q})|^2 \rangle_{Konf} \quad (3.85)$$

$$\text{wobei} \quad \langle \rangle_{Konf} = \frac{1}{n_d} \sum_{\mu_d} \quad (3.86)$$

$$\mathbf{u}^{d=1}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (\mathbf{u}_0^2(\mathbf{q}) + \mathbf{u}_0^3(\mathbf{q})) \quad (3.87)$$

$$\mathbf{u}^{d=2}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha=3}^5 Y_{\alpha}^{\mu_d} \mathbf{u}_{\alpha}^{\mu_d}(\mathbf{q}) \quad (3.88)$$

$$\mathbf{u}^{d=3}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha=1}^2 Y_{\alpha}^{\mu_d} \mathbf{u}_{\alpha}^{\mu_d}(\mathbf{q}) \quad (3.89)$$

In einem kubischen Kristall treten in (3.85) Mischterme kubisch-trigonal oder kubisch-tetragonal nicht auf, da gilt

$$\sum_{\nu=3}^6 Y_{\alpha}^{\nu} \mathbf{u}_{\alpha}^{\nu}(\mathbf{q}) = \sum_{\nu=7}^9 Y_{\alpha}^{\nu} \mathbf{u}_{\alpha}^{\nu}(\mathbf{q}) = 0 \quad (3.90)$$

Mischterme zwischen Defekten unterschiedlicher Symmetrie (z.B. zwischen [111] und [100], nicht jedoch [110]) treten ebenfalls nicht auf, da auch hier das Konfigurationsmittel $\langle (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}^d(\mathbf{q})) (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}^{d'}(\mathbf{q})) \rangle_{Konf}$ verschwindet. Nur die Mischterme zwischen Orientierungen μ, ν der gleichen Symmetrie bleiben erhalten. So folgt z.B. mit (3.90) und (3.41)

$$\sum_{\substack{\mu, \nu=3 \\ \mu \neq \nu}}^6 \sum_{\alpha, \beta=1}^5 g_{\mu\nu}(\mathbf{q}) \left\{ (\mathbf{Q} \cdot Y_{\alpha}^{\mu} \mathbf{u}_{\alpha}^{\mu}(\mathbf{q})) (\mathbf{Q} \cdot Y_{\beta}^{\nu} \mathbf{u}_{\beta}^{\nu*}(\mathbf{q})) + c. c. \right\} =$$

$$-n_2 g_{34}(\mathbf{q}) \langle |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}^{d=2}(\mathbf{q})|^2 \rangle_{Konf} \quad (3.91)$$

Auch der Defektstrukturfaktor F_{μ}^D läßt sich in einen totalsymmetrischen, orientierungsunabhängigen Anteil $F_{d=1}^D$ und einen orientierungsabhängigen Anteil $F_{d=2,3}^D$ zerlegen, indem man den Phasenfaktor $e^{i\mathbf{Q} \cdot \mu}$ nach kubischen Harmonischen entwickelt.

$$e^{\pm i \mathbf{Q} \mathbf{r}_\mu} = j_0(Q r_\mu) - 4\pi j_2(Q r_\mu) \sum_{\alpha=1}^5 Y_\alpha(\hat{\mathbf{Q}}) Y_\alpha(\hat{\Omega}_\mu) + \dots \quad (3.92)$$

worin $\hat{\mathbf{Q}} = (\vartheta_Q, \varphi_Q)$ die Richtung von $\mathbf{Q}$ bezeichnet, j_1 die sphärische Besselfunktion der Ordnung 1.

Da bei hohen Impulsüberträgen $\mathbf{Q}$ die höheren Entwicklungsglieder nicht mehr vernachlässigt werden können, spalten wir nur den orientierungsunabhängigen ersten Term $j_0(Q r_\mu) = j_0(Q a_{C,N})$ ab. Indem wieder die orientierungsunabhängigen Terme zusammengefaßt werden, erhalten wir für F_d^D :

$$F_{d=1}^D(\mathbf{Q}) = \left\{ [b_C j_0(Q a_C) + b_N j_0(Q a_N)] e^{-(M_{CN} + L_{CN})} - b_{Br} e^{-(M_{Br} + L_{Br})} \right\} e^{i \mathbf{Q} \mathbf{r}_2} \quad (3.93)$$

$$F_{d=2,3}^D(\mathbf{Q}) = \left\{ b_C \left[e^{i \mathbf{Q} \mathbf{a}_{\mu_d}^C} - j_0(Q a_C) \right] + b_N \left[e^{i \mathbf{Q} \mathbf{a}_{\mu_d}^N} - j_0(Q a_N) \right] \right\} e^{-(M_{CN} + L_{CN})} e^{i \mathbf{Q} \mathbf{r}_2} \quad (3.94)$$

Indem wir wieder von den Summenregeln (3.26) - (3.30) sowie von (3.90) ausgehen, folgt analog zu (3.85) für den Interferenzterm in (3.79)

$$\begin{aligned} & \langle F \cdot \sum_{\mu} c_{\mu}^* F_{\mu}^{D*} (\mathbf{Q} - \mathbf{q}) i \mathbf{Q} \mathbf{u}(\mathbf{q}) + c. c. \rangle = \\ & -2 \left\{ \sum_{d=1}^3 g_d(\mathbf{q}) \langle \text{Re}(F_d^{D*} F) \rangle \cdot \mathbf{Q} \text{Im} \mathbf{u}^d(\mathbf{q}) \rangle_{Konf} + \right. \\ & \left. + \sum_{d=2}^3 g_{VO}^d(\mathbf{q}) \langle \text{Re}(F_d^{D*} F) \rangle_{Konf} \cdot \mathbf{Q} \text{Im} \mathbf{u}^{d=1}(\mathbf{q}) \right\} \quad (3.95) \end{aligned}$$

Anders als bei (3.85) verschwinden in (3.95) die Mischkorrelationsterme kubisch-trigonal oder kubisch-tetragonal nicht, da das Konfigurationsmittel $\langle \text{Re}(F_d^{D*} F) \rangle_{Konf}$ endlich bleibt.

Zusammenfassend enthält der Strukturfaktor der kohärenten quasistatischen diffusen Streuung somit drei unterschiedliche Beiträge:

1. die Laue-Streuung

$$I_L = N \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} \delta_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}, \mathbf{G}} \left\langle \left| \sum_{\mu} c_{\mu}(\mathbf{q}) F_{\mu}^D(\mathbf{Q} - \mathbf{q}) \right|^2 \right\rangle \quad (3.96)$$

Dieser Term enthält alle Mischkorrelationsterme zwischen den vorkommenden Defektsymmetrien.

2. die Huang diffuse Streuung (HDS)

$$I_{HDS} = N \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} \delta_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}, \mathbf{G}} |F|^2 \sum_{d=1}^3 g_d(\mathbf{q}) \langle |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}^d(\mathbf{q})|^2 \rangle_{Konf} \quad (3.97)$$

3. die antisymmetrische diffuse Streuung (ADS)

$$I_{ADS} = -2 \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{Q}-\mathbf{q}, \mathbf{G}} \left\{ \sum_{d=1}^3 g_d(\mathbf{q}) \langle \operatorname{Re}(F_d^{D*} F) \cdot \mathbf{Q} \operatorname{Im} \mathbf{u}^d(\mathbf{q}) \rangle_{Konf} + \right. \\ \left. + \sum_{d=2}^3 g_{VO}^d(\mathbf{q}) \langle \operatorname{Re}(F_d^{D*} F) \rangle_{Konf} \cdot \mathbf{Q} \operatorname{Im} \mathbf{u}^{d=1}(\mathbf{q}) \right\} \quad (3.98)$$

Für die Fouriertransformierte des Verschiebungsfeldes $\mathbf{u}^d(\mathbf{q})$ folgt aus (3.13), (3.19) und (3.21)

$$\mathbf{u}_i^d(\mathbf{q}) = i \sum_{jk} q_k \Phi_{ij}^{-1}(\mathbf{q}) P_{jk}^d \quad (3.99)$$

Für große Entfernungen vom Defekt ist das Verschiebungsfeld immer inversionssymmetrisch bezüglich des Defektes und $\mathbf{u}(\mathbf{q})$ somit rein imaginär.

Die inverse dynamische Matrix Φ_{ij}^{-1} ist für $\mathbf{q} \rightarrow 0$ durch die elastischen Konstanten des Kristalls gegeben und es gilt $\Phi_{ij}^{-1} \sim q^{-2}$. Die Huangstreuung ist somit symmetrisch in $\mathbf{q}$ ($\sim q^{-2}$), während die antisymmetrische Streuung, wie ihr Name besagt, am Braggreflex das Vorzeichen wechselt ($\sim q^{-1}$).

Durch Mittelung über alle äquivalenten Konfigurationen erhält man für (3.97) in der Nähe des reziproken Gitterpunktes $\mathbf{G}$ (Trinkaus 1972)

$$I_{HDS}^d(\mathbf{Q}) = g_d(\mathbf{q}) \cdot \frac{N}{3} \frac{|F(\mathbf{G})|^2}{V_m^2} \frac{G^2}{q^2} \Pi_d(P_{ij}^2, C_{ij}^2)_{\mathbf{G}, \mathbf{q}} \quad (3.100)$$

Die Größe Π_d wird dabei vom Kraftdipolentensor des Defektes, den elastischen Eigenschaften des Kristalls sowie der Richtung von $\mathbf{G}$ und $\mathbf{q}$ bestimmt. Für die von uns untersuchten hochsymmetrischen Richtungen ist Π_d in Tab. 3-2 angegeben.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, können aufgrund der Orientierungsmittelung nur die drei Größen α , β , γ , in welche die Komponenten von P_{ij} quadratisch eingehen, bestimmt werden.

Zusätzlich zu diesen Größen, welche die Eigenschaften des einzelnen Defektes beschreiben, erhalten wir aus der Huangstreuung auch die Fouriertransformierte der Orts-Paarkorrelations-

G	(h 0 0)		(2h h 0)	
q	[1 0 0]	[0 1 0]	[1 0 0]	[0 1 0]
Π	$\frac{\alpha}{C_{11}^2}$	$\frac{\gamma}{C_{44}^2}$	$\frac{1}{5} \left(\frac{4\alpha}{C_{11}^2} + \frac{\gamma}{C_{44}^2} \right)$	$\frac{1}{5} \left(\frac{\alpha}{C_{11}^2} + \frac{4\gamma}{C_{44}^2} \right)$
G	(h h 0)			
q	[1 0 0]	[0 1 0]	[1 1 0]	[1 -1 0]
Π	$\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{C_{11}^2} + \frac{\gamma}{C_{44}^2} \right)$	$\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{C_{11}^2} + \frac{\gamma}{C_{44}^2} \right)$	$\frac{2(\alpha + \beta + 2\gamma)}{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})^2}$	$\frac{2(\alpha - \beta)}{(C_{11} - C_{12})^2}$
G	(h h h)			
q	[1 0 0]		[0 1 0]	
Π	$\frac{1}{3} \left(\frac{\alpha}{C_{11}^2} + \frac{2\gamma}{C_{44}^2} \right)$		$\frac{1}{3} \left(\frac{\alpha}{C_{11}^2} + \frac{2\gamma}{C_{44}^2} \right)$	

$$\alpha = \sum_i P_{ii}^2 \quad \beta = \sum_{i>j} P_{ii} P_{jj} \quad \gamma = \sum_{i>j} P_{ij}^2 \quad (3.101)$$

Tab. 3-2: Werte von Π für bestimmte hochsymmetrische Richtungen $\mathbf{q}$ an verschiedenen reziproken Gittervektoren $\mathbf{G}$.

funktion $g_V(\mathbf{q})=g_1(\mathbf{q})$ der CN- Defekte sowie deren Orientierungs-Paarkorrelation $g_O(\mathbf{q})=g_d(\mathbf{q})$ ($d=2,3$).

Wenn wir bei der antisymmetrischen Intensität die Eigenschaften des Einzeldefektes wieder in einer neuen Größe $\Pi_d'(P_{ij}, C_{ij}, r_{CN})_{G,q}$ zusammenfassen, erhalten wir die kompakte Form

$$I_{ADS}^{[111]}(\mathbf{Q}) = -2N \frac{\text{Re}(F)}{v_{E.Z.}} \cdot \frac{Q}{q} \left\{ g_V(\mathbf{q}) \cdot \Pi_1' + g_O(\mathbf{q}) \cdot \Pi_2' + g_{VO}(\mathbf{q}) \cdot \Pi_{1,2}' \right\} \quad (3.102)$$

Für die anderen Hantelsymmetrien gelten äquivalente Beziehungen. Die orientierungsgemittelten Größen Π_d' wurden für die [111], [100], und [110] Hantel berechnet; die Ergebnisse sind im Anhang A3 zusammengefaßt.

Im Unterschied zur HDS gehen in den Einzeldefektterm Π_d' der Kraftdipoltensor und die elastischen Konstanten nur linear ein, d.h. die ADS reagiert sensitiv auf das Vorzeichen der Komponenten von P_{ij} . Weiterhin geht auch die Richtung und der Hantelabstand r_{CN} ein.

3.3.3 Kohärente, quasielastische diffuse Streuung

Die Information über unser Defektsystem, welche wir aus der quasistatischen diffusen Streuung $S(\mathbf{Q})$ erhalten, entspricht einer Momentaufnahme der komplizierten Dynamik des gekoppelten Systems Defekt(e) - Wirtsgitter. Rückschlüsse auf das dynamische Verhalten lassen sich nur indirekt führen.

Da die kohärente diffuse Streuung $S(\mathbf{Q}, \omega)$ vom zeitlichen Verhalten der Paarkorrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, t)$ bestimmt wird, ermöglicht eine energieaufgelöste Analyse des dynamischen Strukturfaktors das Studium des zeitlichen Zerfalls der Defektkorrelationen.

Da einesteils das Verschiebungsfeld der Defekte, mit dessen Hilfe wir ihre Korrelationen abtasten, über die Gitterrelaxationen durch ihre eigene Reorientierungsdynamik beeinflusst werden kann (Michel und Naudts 1978, Dosch et al. 1987), andererseits die Wechselwirkung der CN-Defekte hauptsächlich durch ihre Verzerrungsfelder vermittelt wird, muß eine befriedigende Behandlung von $S(\mathbf{Q}, \omega)$ die Wechselwirkung des Verschiebungsfeldes mit den thermischen Auslenkungen enthalten. Ganz allgemein erwarten wir, daß sich der Zerfall der Korrelationen und damit die endliche Lebensdauer der Verzerrungsfelder in einer quasielastischen Verbreiterung der kohärenten, diffusen Verzerrungsstreuung bemerkbar macht.

3.3.3.1 Instantane Gitterrelaxation

Zur Vereinfachung der Diskussion des dynamischen Strukturfaktors $S(\mathbf{Q}, \omega)$ betrachten wir zuerst den Fall, daß die Relaxationsrate v_{rel} des Gitters, verglichen mit der Reorientierungsfrequenz v_{CN} des Defektes, so rasch ist, daß das Verschiebungsfeld dem Defekt instantan folgt:

$$v_{\text{rel}} \gg v_{\text{CN}} \quad (3.103)$$

Dies hat zur Folge, daß keine Korrelationen zwischen den Gitterverschiebungen $\delta \mathbf{R}_{\text{m}\mu}(t)$ und den thermischen Auslenkungen $\mathbf{v}_{\text{m}\mu}(t)$ bestehen (siehe (3.57)). Die Stärke und die Symmetrie des Verschiebungsfeldes eines einzelnen Defektes ist dann unabhängig von der Reorientierungsdynamik und wir beobachten nur die zeitabhängigen Orientierungsfluktuationen $c_{\mu}(q, t)$ der Defekte.

Indem wir die Zeitabhängigkeit von $\tau_{\text{m}\mu}(t)$ explizit berücksichtigen, erhalten wir analog zu 3.3.1 und 3.3.2 für den differentiellen Streuquerschnitt

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{HDS} = N |F|^2 \sum_{\mu\nu} g_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) \langle (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}^\mu(\mathbf{q})) (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}^\nu(\mathbf{q}))^* \rangle_{Konf} \quad (3.104)$$

$$\text{mit } g_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int g_{\mu\nu}(\mathbf{q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.105)$$

Dieser Einfluß der Defektdynamik auf die Verzerrungsstreuung wurde zum erstenmal von Gillan und Wolf (1985) am Beispiel der Leerstellendiffusion quantitativ formuliert, während die Lauestreuung schon früher von Hutchings et. al. (1983) behandelt wurde.

Im Falle von reorientierenden Defekten können wir aus (3.104) den orientierungsunabhängigen Anteil $S_V(\mathbf{Q})$, welcher von der Volumendifferenz zwischen CN^- und Br^- herrührt, abspalten. Er liefert einen elastischen Beitrag.

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{HDS} = N |F|^2 \sum_{\mu, \nu=3}^9 g_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) \cdot S_{\mu\nu}(\mathbf{Q}) + x(1-x) \cdot S_V(\mathbf{Q}) \quad (3.106)$$

Die Berechnung von $g_{\text{koh}}(\mathbf{q}, \omega)$ steckt zur Zeit noch in den Kinderschuhen. Es gibt nur wenige theoretische Ansätze, den kohärenten quasielastischen Strukturfaktor zu berechnen.

Häufig führt man die Näherung ein, daß die Bewegung eines Teilchens ($m\mu$) zur Zeit t unabhängig ist von der Bewegung des Teilchens (nv) zur Zeit $t = 0$ (Gillan und Wolf 1985, Hutchings 1983). Vineyard (1958) zeigte, daß dann die Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, t)$ von Flüssigkeiten als Faltung der statischen Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, 0)$ mit der Autokorrelationsfunktion $G_s(\mathbf{r}, t)$ dargestellt werden kann

$$G(\mathbf{r}, t) \cong \int G(\mathbf{r}', 0) G_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' \quad (3.107)$$

Damit erhält man

$$S_{\text{koh}}(\mathbf{Q}, \omega) = S_{\text{koh}}(\mathbf{Q}, \omega = 0) \cdot S_{\text{ink}}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (3.108)$$

Worauf auch Singwi (1964) hingewiesen hat, ist diese Näherung gut zur Beschreibung der Korrelationen nach großen Zeiten t sowie bei großem Abstand $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ der Teilchen ($m\mu$) und (nv), d.h. bei kleinen $\mathbf{Q}$ und kleinen Energien $\Delta\omega$.

Zur Erklärung der quasielastischen Verbreiterung der kohärenten Nahordnungsstreuung ("Lauestreuung" (3.96)) in schnellen Ionenleitern verwandte Hutchings et. al. (1983) den Ansatz

von Gissler und Rother (1970) um die Diffusion von Atomen oder Leerstellen in Bravaisgittern zu beschreiben. Folgende Voraussetzungen gingen dabei ein : Vernachlässigung der Flugphase und der Korrelation zwischen den Sprüngen sowie die Annahme, daß die Sprungwahrscheinlichkeit für jedes Teilchen gleich ist.

Damit erhält man für $S(\mathbf{Q}, \omega)$ einen Ausdruck analog zur Faltungsnäherung von Vineyard

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = S(\mathbf{Q}) \cdot S_{ink}^{Defekt}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (3.109)$$

$$S_{ink}^{Defekt}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma(\mathbf{Q})}{\omega^2 + \left(\frac{\Gamma(\mathbf{Q})}{2}\right)^2} \quad (3.110)$$

mit
$$\Gamma(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\tau} \left\{ 1 - \sum_{k=1}^{N_s} p_k e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{L}_{0k}} \right\} \quad (3.111)$$

Durch Aufstellen von Ratengleichungen kamen Chudley und Elliot (1961) zu ähnlichen Ergebnissen für die inkohärente Streuung.

Der inkohärente Strukturfaktor $S_{ink}^{Defekt}(\mathbf{Q}, \omega)$ in (3.109) hat die Form einer Lorentzkurve der Halbwertsbreite $\Delta\omega = \Gamma(\mathbf{Q})$, welche die Information über die Sprungrate τ^{-1} und den Sprungvektor $\mathbf{L}$ enthält (siehe auch Kehr 1975).

Mit den üblicherweise durchgeführten Messungen der inkohärenten quasielastischen Neutronenstreuung bestimmt man die zeitliche Entwicklung der Selbstkorrelation einzelner diffundierender Teilchen, wie z.B. Wasserstoff in Metallen (Springer 1972). Die kohärente quasielastische Streuung ermöglicht es nun, auch die Dynamik einzelner Defekte zu beobachten, welche nicht inkohärent streuen, vorausgesetzt die Näherung $v_{rel}^{-1} \ll \tau$ ist erfüllt.

Aus der Relation (3.111) folgt, daß die Halbwertsbreite $\Delta\omega(\mathbf{Q})$ nur dann am reziproken Gittervektor verschwindet, d.h. $\Delta\omega = \Delta\omega(\mathbf{q})$, falls die Vektoren $\mathbf{L}_{0k}$ Gittervektoren sind. Bei einer Diffusion auf Zwischengitterplätzen sowie einer Rotationsdiffusion führt die periodische Anordnung der Plätze zu einer periodischen Funktion von $\mathbf{Q}$, d.h. $\Delta\omega(\mathbf{Q})$ wird Null, falls sich $\mathbf{Q}$ einem reziproken Vektor des Zwischengitters annähert (Springer 1972).

Hutchings fand am System PbF_2 , daß die kohärente Linienbreite nahezu konstant ist, während sie bei SrCl_2 und CaF_2 mit q oder q^2 zum reziproken Gittervektor hin verschwindet.

Wenden wir die "inkohärente" Näherung auf unser System an, so folgt, daß im Falle unkorrelier-

ter Defektorientierungen, wie sie bei sehr kleinen Konzentrationen oder hohen Temperaturen vorliegen, die Fouriertransformierte der Orientierungspaarkorrelation $g_O(\mathbf{Q}, \omega)$ faktorisiert ist in

$$g_O(\mathbf{q}, \omega) = x \cdot S_{ink}^{CN}(\mathbf{q}, \omega) \quad (3.112)$$

Der inkohärente Strukturfaktor $S_{ink}^{CN}(\mathbf{q}, \omega)$ wird von der Dynamik eines einzelnen CN^- Moleküls bestimmt, welches Reorientierungssprünge in seinem oktaedrischen Einteilchenpotential durchführt.

Es gilt ganz allgemein, daß der inkohärente Strukturfaktor eines rotierenden Moleküls, welches in seiner Translation auf ein begrenztes Volumen limitiert ist, sich aus einem rein elastischen Anteil und einem Beitrag in Form einer einzelnen Lorentzlinie mit $\mathbf{Q}$ -unabhängiger Halbwertsbreite zusammensetzt (Press 1981). Bei kleinem $\mathbf{Q}$ dominiert der elastische Anteil, abhängig von der Orientierung des Sprungvektors $\mathbf{r}_H$ der Hantel relativ zum Streuvektor $\mathbf{Q}$. Bei der kohärenten Streuung ist im Gegensatz zur inkohärenten der reduzierte Streuvektor $\mathbf{q}$ relevant.

Mahanti et al. (1985) zeigen, daß sich die Wechselwirkung des CN^- Defekts mit dem Gitter in einer Verschmälerung der inkohärenten Linienbreite äußern sollte. In ihrem Modell war die explizite Frequenzabhängigkeit der Gitterdynamik noch nicht enthalten.

Ist die Annahme einer unkorrelierten Bewegung der Teilchen nicht mehr gerechtfertigt, was vor allem bei tiefen Temperaturen der Fall ist, bei denen die Orientierungen der CN^- Hanteln korreliert sind, so können wir die Faltungsnäherung als limitierenden Grenzfall betrachten, da der Einfluß von Korrelationen nur zu einer Verschmälerung von $\Delta\omega_{koh}$ führen kann.

Von de Gennes (1959) wurde gezeigt, daß bei Flüssigkeiten unter gewissen Näherungen folgender Zusammenhang zwischen der kohärenten Linienbreite und dem elastischen Strukturfaktor besteht

$$\Delta\omega_{koh} = \Delta\omega_{ink} \cdot \frac{1}{S(\mathbf{Q}, \omega = 0)} \quad (3.113)$$

Die zu $S^{-1}(\mathbf{Q}, \omega=0)$ proportionale Verschmälerung der kohärenten Linie ist auch bekannt unter dem Begriff "De Gennes Narrowing". Als weitere Konsequenz des Auftretens von Defektkorrelationen ergäbe sich somit auch eine q -Abhängigkeit von $\Delta\omega_{koh}$.

Ob dieses Konzept auch auf die Fouriertransformierte der Defektkorrelationen übertragen werden kann, ist jedoch noch nicht geklärt.

3.3.3.2 Einfluß der Gitterrelaxation auf die Verzerrungsstreuung

Die Näherung (3.103), daß die Sprungfrequenz oder die Reorientierungsrate des Defektes wesentlich kleiner ist als die Relaxationsfrequenz des Verschiebungsfeldes und somit die thermischen Schwingungen und die Defektdynamik unabhängig voneinander sind, ist im Falle von CN⁻ in KBr bei Temperaturen $T \approx 300\text{K}$ sicher nicht mehr gültig. NMR-Messungen an KCN (Wasylishen 1981) ergaben bei Raumtemperatur eine Reorientierungsrate von $\nu_{\text{CN}} \approx 6 \cdot 10^{12} \text{s}^{-1}$, die zu vergleichen ist mit der Maximalfrequenz der akustischen Phononen in KBr von $\nu_{\text{LA}}^{\text{max}} \approx 2.8 \text{THz}$ und $\nu_{\text{TA}}^{\text{max}} [001] \approx 1.2 \text{THz}$. Um eine Abschätzung zu erhalten, bei welcher Reorientierungsfrequenz Retardierungseffekte der Gitterrelaxation berücksichtigt werden müssen, gehen wir von folgenden vereinfachenden Überlegungen aus:

Bei einem Impulsübertrag $\mathbf{Q} = \mathbf{G} + \mathbf{q}$ wird die diffuse Verzerrungsstreuung von Fluktuationen des Verschiebungsfeldes der Wellenlänge $2\pi/q$ bestimmt. Die Symmetrie des Verzerrungsfeldes wird durch den Defektplatz festgelegt. Die bei einem Platzwechsel des Defektes relevanten Phononen, die bei der Änderung des Verzerrungsfeldes absorbiert und emittiert werden, haben notwendigerweise dieselbe Symmetrie und vergleichbare Wellenlänge. Wird nun die Platzwechselselfrequenz vergleichbar mit der Frequenz der relevanten Phononen, so koppelt der Defekt immer stärker an diese Phononen an, um bei noch höheren Reorientierungsfrequenzen mit dem "Gitterresponse" außer Phase zu kommen.

Wie im folgenden noch gezeigt wird, bewirkt dieses Verhalten ein Verschwinden der betroffenen Symmetriekomponenten des Verzerrungsfeldes sowie, aufgrund dessen endlicher Lebensdauer, eine Dämpfung und Linienverbreiterung der kohärenten, quasielastischen diffusen Streuung.

Im $\mathbf{q}$ -Bereich der HDS betrachten wir langwellige, akustische Fluktuationen mit, speziell bei CN⁻ in KBr, hauptsächlich trigonaler Symmetrie (T_{2g}). Diesen entsprechen transversale akustische Phononen in [001] Richtung mit der zugehörigen elastischen Konstanten C_{44} . Vergleichen wir die Reorientierungsdynamik von KCN mit $\nu_{\text{TA}}^{\text{max}} [001]$, so ist die Bedingung $\nu_{\text{CN}} \approx \nu_{\text{TA}}^{\text{max}}$ bis $T \approx 130\text{K}$ erfüllt.

Für kleinere CN⁻ Konzentrationen sind keine NMR-Ergebnisse der Relaxationsdynamik des einzelnen CN⁻ Ions bekannt. Mit zunehmender Verdünnung und somit abnehmender Wechselwirkung ist zu erwarten, daß die kritischen Relaxationszeiten bei noch tieferen Temperaturen erreicht werden. Bei der Interpretation unserer Meßergebnisse dürfen wir deshalb die Unabhän-

gigkeit des Verschiebungsfeldes des Defektes von den Phononen nicht a priori voraussetzen.

Den vorhin angestellten vereinfachenden Überlegungen liegen Arbeiten von Yamada (1974) sowie Michel und Naudts (1978) zugrunde. Yamada betrachtete die Dynamik eines Pseudospin-Phonon gekoppelten Systems, wie z.B. ND_4Br , während Michel et.al. die Dynamik einer orientierenden Hantel in Wechselwirkung mit den Phononen, ausgehend von einem mikroskopischen Hamiltonoperator, am Beispiel von KCN untersuchten. Andere Autoren entwickelten, wie z.B. Courtens (1976) für plastische Kristalle und Pytte (1973) für kooperative Jahn-Teller-Systeme, phänomenologische Modelle, deren dynamische Gleichungen der Kopplung einer spezifischen Größe mit den Gitterverschiebungen formal analog zu denen der vorigen Autoren sind.

Das Modell von Michel und Naudts wurde später (Michel 1987a) auf verdünnte Systeme, z.B. $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$, durch Hinzunahme eines Zufallfeld-Terms sowie Berücksichtigung zusätzlicher CN^--CN^- Wechselwirkungen erweitert. Eine erst kürzlich erfolgte Weiterentwicklung durch Verwendung eines selbstkonsistenten Ansatzes mit Hilfe der Modenkopplungstheorie (Michel 1987b) erscheint sehr vielversprechend, die bisherigen Diskrepanzen zwischen den Vorhersagen der Theorie und den Ergebnissen der quasielastischen Neutronenstreuung zu beseitigen.

Da das theoretische Modell und der zugrunde liegende mikroskopische Ansatz von Michel et al. am geeignetsten erscheint, die komplexe Dynamik der Defekt-Gitter Wechselwirkung zu beschreiben, die ja außer den defektinduzierten Verzerrungen auch die starke Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten sowie das Auftreten des Orientierungsglaszustandes oder bei höheren Konzentrationen des Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs zur Folge hat, sollen an dieser Stelle kurz die für die quasielastische Neutronenstreuung relevanten Ergebnisse diskutiert werden.

Da die von den Autoren verwendeten Begriffe nicht mit den uns bei der Beschreibung defekter Kristalle geläufigen Ausdrücken übereinstimmen, wurde deren Darstellung teilweise in unsere Sprachregelung übertragen.

a) Reines KCN

Der mikroskopische Hamiltonoperator, von dem sie ausgehen, enthält die kinetische und potentielle Energie der Gitterverschiebungen $\mathbf{v}$, transformiert auf die Schwerpunktsverschiebung der Einheitszelle, die kinetische und potentielle Energie der reinen Rotationsbewegung der Hantel sowie einen Wechselwirkungsterm H^{TR} , der die Kopplung der Gitterverschiebungen $\mathbf{v}$ an die

vom Defekt hervorgerufenen Gitterverschiebungen $\mathbf{u}$ beschreibt.

Das orientierungsabhängige Potential der Rotation enthält als wichtigsten Term das oktaedrische Kristallfeldpotential V_R sowie eine direkte Wechselwirkung der CN^- Ionen z.B. über elektrische Quadrupol-Quadrupol Wechselwirkung. Das Einteilchenpotential wurde nach kubischen Harmonischen entwickelt. Analog wurden alle orientierungsabhängigen Größen als Funktionen von zeitabhängigen $Y_\alpha(\vartheta(t), \varphi(t))$ (siehe Tab. 3-1) betrachtet.

Der Wechselwirkungsterm H^{TR} zwischen Defekt und Gitter, die sogenannte Rotations-Translationsskopplung, ergibt sich zu

$$H^{TR} = \sum_{\mathbf{q}} u_i(\mathbf{q}) \Phi_{ij}(\mathbf{q}) v_j(\mathbf{q}) \quad (3.114)$$

Wobei $u(\mathbf{q})$ sich durch den orientierungsabhängigen Anteil des Kraftdipoltensors P_{ij} bestimmt (3.99).

Die Elemente von P_{ij} für die verschiedenen Symmetrien werden aus den Parametern der mikroskopischen Kräfte zwischen Defekt und Umgebung berechnet. In den ersten Arbeiten wurden nur repulsive Born-Mayer-Potentiale verwandt, später sehr ausgefeilte Kraftmodelle, die auch Van der Waals Kräfte sowie die äußerst wichtigen elektrostatischen Kräfte enthielten (siehe auch Kapitel 5.).

Hieran erkennt man schon den Unterschied zu dem üblicherweise definierten Kraftdipoltensor, der keinen physikalischen Ursprung hat, sondern nur das von den Defekten hervorgerufene Verschiebungsfeld parametrisiert. Er beinhaltet dadurch jedoch auch alle nichtlinearen Effekte wie z.B. die durch den Defekt geänderten Kraftkonstanten.

Wie bei Wasserstoff in Metallen (Wagner und Horner 1974) führt der Wechselwirkungsterm H^{TR} zu einer effektiven elastischen Wechselwirkung zwischen CN^- Hanteln, die vom Abstand der Hanteln aber auch von der Richtung ihrer Verbindungsvektoren abhängt und auf diese Weise auch ihr Vorzeichen ändern kann.

Der für den symmetrischen Teil der diffusen Streuung, die Huangstreuung, relevante dynamische Strukturfaktor $S_{ij}^{uu}(\mathbf{q}, \omega)$

$$S_{ij}^{uu}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \langle u_i(-\mathbf{q}, -t) u_j(\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (3.115)$$

wurde von den Autoren (Michel und Naudts 1978) unter Verwendung von Mori's Projektionsoperator-technik ermittelt. Die statischen Suszeptibilitäten wurden im Rahmen der Molekular-

feldnäherung mittels des mikroskopischen Wechselwirkungs-Hamiltonoperators berechnet.

Die Dissipation wurde im hydrodynamischen Grenzfall betrachtet, indem ein exponentieller Zerfall der Rotationskorrelationsfunktion angenommen wurde. Damit erhielten sie z.B. für $\mathbf{q}=(0,0,q)$

$$S_{ii}^{uu}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\hbar \omega}{\left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}}\right)} \cdot \frac{\beta^2 f(\omega)}{\left(\omega^2 - \Omega^2 - \frac{\omega^2 \beta^2 f(\omega)}{\lambda}\right)^2 + \left(\omega \beta^2 f(\omega)\right)^2} \quad (3.116)$$

mit
$$\beta^2 = \omega_0^2 - \Omega^2; \quad f(\omega) = \frac{\lambda}{\omega^2 + \lambda^2}$$

$\omega_0(\mathbf{q})$ ist die Phononenfrequenz ohne Rotationswechselwirkung, $\Omega(\mathbf{q})$ die Phononenfrequenz mit Rotationswechselwirkung; $\lambda(\mathbf{q})$ ist ein symmetrieabhängiger Transportkoeffizient, wobei λ^{-1} die Relaxationszeit der Orientierungskorrelationen beschreibt. Der Transportkoeffizient λ kann nur dann als Einteilchen-Relaxationsfrequenz ν_{CN} interpretiert werden, falls der Einteilchen-Reibungsterm die anharmonischen Beiträge dominiert (Michel 1986). Diese anharmonischen Beiträge spielen jedoch eine wichtige Rolle in der selbstkonsistenten Modenkopplungstheorie des Orientierungsglasübergangs (Michel 1987b). λ sollte prinzipiell auch von $\mathbf{q}$ und der Frequenz ω abhängen. Aus einer neueren Arbeit (Michel 1985) folgt, daß in reinen Alkalizyaniden im Relaxationslimes ($q \rightarrow 0$) bei "hohen" Temperaturen (noch in der ungeordneten Phase) gilt: $\lambda \sim \sqrt{T}$.

Gleichung (3.116) hat im allgemeinen drei Pole. Es lassen sich jedoch leicht zwei Fälle unterscheiden:

a) langsame Relaxation: $\lambda < \omega_0$ (Abb. 3-4 a,b)

Man erhält zwei Resonanzen (Phononen) an den Stellen $\omega \approx \pm \omega_0$ und quasielastische Streuung bei $\omega=0$ der Breite $\Delta\omega \sim \lambda \cdot (1 - \delta \cdot \chi^0)$

und Höhe
$$S(0) \sim \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\delta \cdot \chi}{(1 - \delta \cdot \chi^0)} \quad (3.117)$$

$\chi(q)$ ist die kollektive, statische Rotations-Rotations-Suszeptibilität einer bestimmten Symmetriekomponente (eigentlich $\chi_{\alpha\alpha}$)

$$\chi_{\alpha\alpha}(q) = \frac{\chi_{\alpha\alpha}^0}{1 - \delta \cdot \chi_{\alpha\alpha}^0} \quad (3.118)$$

$$\text{mit} \quad \chi_{\alpha\alpha}^0 = \frac{1}{k_B T} \langle Y_{\alpha}^2 \rangle_{V^R} \quad (3.119)$$

der Einteilchen-Orientierungssuszeptibilität χ^0 . Der Erwartungswert in χ^0 wird nur mit dem Kristallfeldpotential V^R gebildet. δ beschreibt die Kopplungsstärke des CN-Defektes an das Gitter:

$$\delta = \sqrt{\frac{4\pi}{15}} \frac{3B^2}{a \cdot C_{44}^0} \quad (3.120)$$

Mit Zunahme von λ nimmt die quasielastische Intensität ab und verbreitert. Die Fläche $I_{q.e.}$ unter dieser Resonanz ist unabhängig von λ

$$I_{q.e.} \sim S(0) \cdot \Delta\omega \sim \chi(T) \cdot \left(\frac{B}{q \cdot C_{44}^0} \right)^2 \quad (3.121)$$

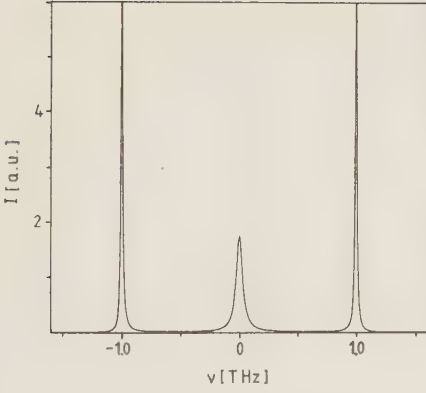
b) Schnelle Relaxation: $\lambda > \omega_0$ (Abb. 3-4 c)

Die quasielastische Streuung ist praktisch verschwunden, die Phononen bei $\omega = \pm \Omega$ zentriert.

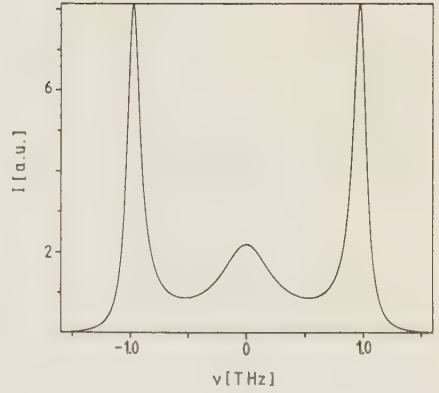
Mit Änderung der Temperatur ändert sich jedoch nicht nur λ , sondern auch die Suszeptibilität χ stark. Für die daraus resultierende Zunahme der integrierten quasielastischen Intensität mit Abnahme der Temperatur sind zwei unterschiedliche Effekte verantwortlich. Der molekularfeldartige Teil der Temperaturabhängigkeit von χ führt zu einer Zunahme von $I_{q.e.}$ über die indirekte Wechselwirkung der CN-Hanteln und ist der Fouriertransformierten der Orientierungs-Paarkorrelationsfunktion $g_0(\mathbf{q})$ vergleichbar.

Die Temperaturabhängigkeit der Einteilchen-Orientierungssuszeptibilität χ^0 , die theoretisch auch ohne indirekte Wechselwirkung vorhanden wäre, führt auch zu einem Anwachsen von $I_{q.e.}$, da χ^0 mit Abnahme der Temperatur zunimmt (Abb. 3-5). Dies entspricht der Zunahme der Wahrscheinlichkeit, daß die einzelne Hantel in einer bestimmten Orientierung verbleibt und beschreibt damit den Effekt, den man als Ausmittelung des Verzerrungsfeldes eines einzelnen Defektes durch schnelle Reorientierung bezeichnen kann. Bei hohen Temperaturen ($\lambda \gg \omega_0$) verschwindet χ^0 und damit auch die integrierte quasielastische Intensität $I_{q.e.}$. Das gleichzeitige Anwachsen der Linienbreite $\Delta\omega$ kann dann als Abnahme der Lebensdauer der Verzerrungsfelder der Defekte aufgrund der Reorientierung verstanden werden.

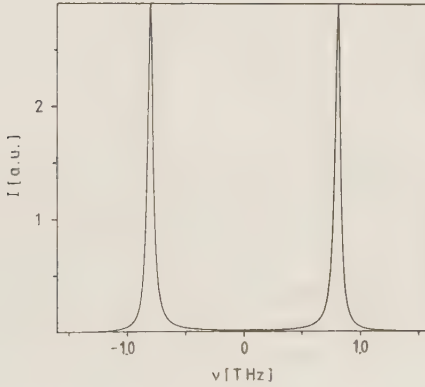
Da dieses Modell nur die Situation in reinen Alkalizyaniden beschreibt (da ohne Zufallsfeld-Term), divergiert χ für $T \rightarrow T_c$. Experimentell wird jedoch vor Erreichen von T_c ein diskontinuier-



a)



b)



c)

Abb. 3-6: Dynamischer Strukturfaktor $S^{uu}(\mathbf{q}, \omega)$ für a) $\lambda \ll \omega_0$, b) $\lambda \approx \omega_0$, c) $\lambda \gg \omega_0$

licher Phasenübergang beobachtet.

Wie Michel und Naudts (1977) gezeigt haben, ist χ^0 auch verantwortlich für das Weichwerden der elastischen Konstanten und der Anomalie der dynamischen Matrix

$$C_{44}(T) = C_{44}^0 \cdot (1 - \delta \cdot \chi^0) \quad (3.122)$$

C_{44} geht gegen Null für $T \rightarrow T_c$

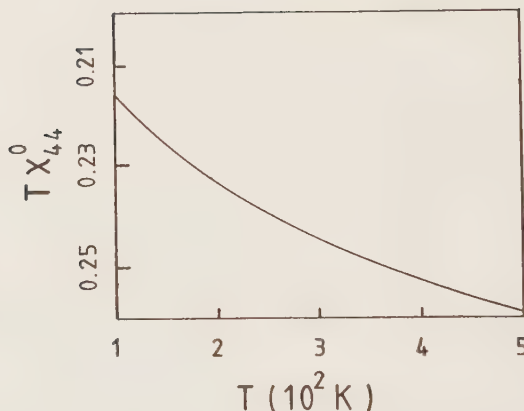


Abb. 3-7: Temperaturabhängigkeit der Einteilchen-Orientierungssuszeptibilität $\chi_{44}^0 \cdot T$ für die trigonalen (T_{2g}) Symmetrieteile (Sahu und Mahanti 1982)

Der Einfluß der direkten CN^- - CN^- Wechselwirkung und der Selbstwechselwirkung wurde später von Michel und Rowe (1985) noch berücksichtigt.

Die Beobachtung eines Übergangs von der schnellen zur langsamen Relaxation gelang experimentell bisher nur bei KCN (Rowe 1978a). Bei kleinen q -Werten, $\mathbf{Q}=(1.9, 2.0, 0.0)$, ist von 300K bis $T_c=168\text{K}$ keine quasielastische Intensität gefunden worden. Erst bei größeren q -Werten, $\mathbf{Q}=(-0.5, 2.0, 0.0)$, kam man in den Bereich der langsamen Relaxation mit einer Temperaturabhängigkeit von $I_{q.e.}$ gemäß $\lambda \approx \omega_0$. In Untersuchungen an ND_4Br konnte nur der Fall langsamer Relaxation beobachtet werden mit verschwindender Halbwertsbreite von $I_{q.e.}$ (Yamada 1974).

b) Alkalihalogenid-Zyanid Mischkristalle

In der Hoffnung, den Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang durch Substitution von CN^- durch das fast gleichgroße Ion Br^- zu tieferen Temperaturen zu verschieben, um den Fall langsamer Relaxation nahe am Braggreflex studieren zu können, untersuchten Rowe et al. (1978b) den Mischkristall $(\text{KBr})_{0.75}(\text{KCN})_{0.25}$ sowie $(\text{KBr})_{0.5}(\text{KCN})_{0.5}$ (Rowe et al. 1979). Sie beobachteten ein Weichwerden des transversalen akustischen Phonons und bei tiefen Temperaturen zusätzlich, mit Abnahme der Temperatur anwachsende, quasielastische Intensität mit wieder härter werden-

dem Phonon. Qualitativ läßt sich dieses Verhalten durch eine leichte Modifikation der dynamischen Theorie von Michel und Naudts erklären, indem die Kopplungsstärke δ der Hantel an das Gitter durch $x \cdot \delta$ ersetzt wird, was einer Absenkung der Übergangstemperatur $T'_c = x \cdot T_c$ entspricht (Michel et.al. 1978b). Auch das geänderte Temperaturverhalten der elastischen Konstanten des Mischsystems $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$ mit Änderung der CN⁻ Konzentration wird dadurch qualitativ beschrieben.

Eine genaue Analyse der diffusen Neutronenstreudaten an $(KBr)_{0.5}(KCN)_{0.5}$ zeigte jedoch, daß die Halbwertsbreite der quasielastischen Intensität im gesamten Temperaturbereich identisch ist mit derjenigen der Auflösungsfunktion (0.16 meV) und somit durch die modifizierte dynamische Theorie von Michel et al. nicht erklärt werden kann (Rowe et al. 1979).

Die Beobachtung quasielastischer Intensität mit verschwindender Halbwertsbreite ist auf dem Gebiet der sogenannten "Central Peak"-Phänomene wohl bekannt (siehe z.B. Axe et al. 1974). Halperin und Varma (1976) führten diese ungewöhnlich schmalen Halbwertsbreiten auf Defekte zurück, die stark an das am Phasenübergang weichwerdende Phonon bei q_0 ankoppeln. Daraus resultiert eine starke Zunahme der Verzerrungsstreuung bei q_0 , deren Frequenzskala nur durch die Relaxationsrate der Defekte gegeben ist.

Analog dazu erklären Michel und Rowe (1980) die experimentellen Befunde bei $(KBr)_{0.5}(KCN)_{0.5}$ mit der Streuung an eingefrorenen CN⁻ Hanteln, welche unterhalb einer Temperatur T_f in einen Orientierungsglaszustand ohne langreichweitige Ordnung einfrieren. Die dynamische Theorie von Michel und Naudts wird dahingehend modifiziert, daß die Orientierungsvariable $Y_\alpha(\mathbf{r}_n)$ aufgespalten wird in einen zeitunabhängigen und einen fluktuierenden Anteil

$$Y_\alpha(\mathbf{r}_n) = \langle Y_\alpha(\mathbf{r}_n) \rangle_{th} + \delta Y_\alpha(\mathbf{r}_n, t) \quad (3.123)$$

$$\text{mit} \quad \langle Y_\alpha(\mathbf{r}_n) \rangle_{th} \neq 0 \quad \text{und} \quad [\langle Y_\alpha(\mathbf{r}_n) \rangle_{th}]_{Konf} = 0 \quad (3.124)$$

Unter Vernachlässigung von Korrelationen der einzelnen Hanteln führen sie einen Edwards-Anderson Ordnungsparameter ein (Edwards und Anderson 1975):

$$\Psi_\alpha \equiv [\langle Y_\alpha(\mathbf{r}_n) \rangle^2]_{Konf} = \frac{1}{N_{CN}} \sum_n \tau(\mathbf{r}_n) \langle Y_\alpha(\mathbf{r}_n) \rangle^2 \quad (3.125)$$

der nur unterhalb von T_f verschieden von Null ist:

$$\Psi_\alpha \sim 1 - \left(\frac{T}{T_f} \right)^n ; \quad T \leq T_f, \quad n \geq 1 \quad (3.126)$$

Der fluktuierende Anteil δY_α wird nach wie vor durch die dynamische Theorie beschrieben, während sich für die statische Hauptkomponente ein der konventionellen Huangstreuung unkorrelierter Defekte äquivalenter Ausdruck ergibt (siehe 3.3.2), mit dem Unterschied, daß er Defekte beliebiger Orientierung beschreibt.

$$I_{HDS} = \delta(\omega) N |F|^2 x \sum_{\alpha=1}^5 \Psi_\alpha \langle |Q u^\alpha(q)|^2 \rangle_{th} \quad (3.127)$$

Aus (3.126) folgt direkt, daß oberhalb T_f der statische Anteil der diffusen Streuung verschwindet.

Nehmen wir an, daß die CN^- Hanteln nur in $[111]$ Orientierungen einfrieren, so geht (3.127) über in Gleichung (3.97) für den Fall unkorrelierter Hanteln mit Spur $P_{ij}=0$. Dies entspricht dem Ordnungsparameter Ψ in (3.125) für $T=0$.

Das Auftreten eines Orientierungsglaszustandes führen Michel und Rowe auf die Frustration der elastischen Wechselwirkung der CN^- Ionen zurück. Denn die zufällige Anordnung der Defekte auf dem Wirtsgitter hat eine zufällige Verteilung der Orientierung der Verbindungsvektoren $\mathbf{R}_n^{CN} - \mathbf{R}_m^{CN}$ zur Folge und somit eine Variation des Vorzeichens und Betrages der elastischen Wechselwirkung ("Random Bond") (Siems 1968, Muggli et al. 1970 und Shuey et al. 1968). Dieses Verhalten ist der Rudermann-Kittel Wechselwirkung bei Spingläsern vergleichbar. Die Idee zu solch einem Glasübergang, der hervorgerufen wird von CN^- Verunreinigungen, welche über ihre Verzerrungsfelder wechselwirken, geht auf Klein und Fischer (1978) zurück.

Die Volumendifferenz zwischen CN^- und Br^- , die bisher vernachlässigt wurde, führt zu statischen, statistisch unabhängigen Verschiebungsfeldern, welche nicht von der Orientierung der CN^- Ionen abhängen. Als Folge der elastischen Anisotropie des Kristalls enthält dieses Verschiebungsfeld, außer für hochsymmetrische Richtungen im Kristall, im allgemeinen transversale Komponenten, die an die trigonalen und tetragonalen Scherverzerrungen der CN^- Defekte an koppeln können. Diese von Platz zu Platz fluktuierende elastische Wechselwirkung kann als äußeres Zufallsfeld betrachtet werden.

Aus der experimentellen Beobachtung, daß die kritische Halogenidkonzentration $(1-x_c)$ bei $(KCl)_{1-x}(KCN)_x$ ($x_c \approx 0.8$) halb so groß ist wie bei $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$ ($x_c \approx 0.6$) (Lüty 1981), zog Michel (1987a) den Schluß, daß in den Alkalihalogenid-Zyanid Mischkristallen der Glasübergang durch einen Zufallsfeld-Mechanismus verursacht wird. Das Zufallsfeld führt er auf stati-

sche Br oder Cl Defekte in KCN zurück, wobei die höhere kritische Konzentration $(1-x)$ von Br aus der geringeren Volumendifferenz zwischen Br^- und CN^- resultiert. Diese von den Zyaniden ausgehende Betrachtungsweise erfordert einen zweiten physikalischen Defekt, z.B. Br^- , auf demselben Untergitter wie CN^- .

Wir wollen jedoch konsequenterweise darauf verzichten und führen die Halogenidabhängigkeit von x_c auf den Grad der Unordnung auf dem orientierungsunabhängigen Br^-/CN^- Untergitter $\mu=2$ zurück. Erst das Mischkristallsystem $(\text{KCN})_{1-x}(\text{NaCN})_x$ erfordert die Einführung eines neuen Defektes, in diesem Falle Na auf dem K Untergitter.

Das Zufallsfeld $h_{m\mu}[\sigma]$ bestimmt sich damit aus der elastischen Wechselwirkung V^{KT} zwischen dem orientierungsunabhängigen und dem trigonalen (tetragonalen), orientierungsabhängigen Anteil des Verschiebungsfeldes der CN^- Hanteln

$$\begin{aligned} V_{KT} &= - \sum_{m, \mu \neq 1, 2} \sum_n \tau_{m\mu} P_{ik}^{\mu} \frac{\partial^2}{\partial_k \partial_l} G_{ij}(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_n) P_{jl}^2 \Delta \tau_{n2} \\ &= - \sum_{m, \mu \neq 1, 2} \tau_{m\mu} h_{m\mu}[\sigma] \end{aligned} \quad (3.128)$$

Für das äußere Feld $h_{m\mu}[\sigma]$ gelten folgende Relationen (Michel 1987a):

$$\text{Mit (3.2) folgt} \quad \langle h_{m\mu} \rangle_{\text{konf}} = 0 \quad (3.129)$$

$$\text{sowie aus (3.39)} \quad \langle h_{m\mu} h_{n\nu} \rangle_{\text{konf}} = x(1-x)h^2 \quad (3.130)$$

Die statistische Mechanik von Gittermodellen mit eingefrorener Unordnung wurde unter anderem von Aharony (1978) sowie Schneider und Pytte (1977) erarbeitet. Im Unterschied zu einer Unordnung im thermischen Gleichgewicht müssen, um die thermodynamischen Eigenschaften bei eingefrorener Unordnung zu bestimmen, die thermodynamischen Größen erst für eine gegebene zufällige Anordnung $\{\sigma\}$ von Defekten berechnet werden, um danach über alle Konfigurationen zu mitteln (Brout 1959).

Basierend auf der Molekularfeldnäherung mit Zufallsfeld berechnete Michel (1987a) die Freie Energie und daraus abgeleitet die kollektive Orientierungs-Orientierungs-Suszeptibilität χ sowie die statische Verschiebungs- Verschiebungs-Suszeptibilität.

Der Einfluß des Zufallsfeldes führt zur Änderung der Einteilchen- Orientierungs- Suszeptibilität χ^0 (3.119).

$$\chi_{r.f.}^0 = x \cdot \chi^0 \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{T_f}{T} \right)^2 \right] \quad , \quad x < x_c \quad (3.131)$$

$\chi_{r.f.}^0(T)$ sowie auch $\chi_{r.f.}$ ist maximal bei der Einfriertemperatur $T_f(x)$

$$T_f = \sqrt{3x(1-x)} \zeta h \quad , \quad x < x_c \quad (3.132)$$

ζ ist eine schwach temperaturabhängige Größe. Das Phasendiagramm, das sich für einen bestimmten Feldparameter h aus dem Maximum der kollektiven Suszeptibilität $\chi_{r.f.}$ ergibt, stimmt recht gut mit dem in Abb. 2-1 überein.

Die Auswirkungen des Zufallsfeldes machen sich in einer Reduktion bzw. unterhalb x_c in einer Unterdrückung der ferroelastischen Wechselwirkung bemerkbar, sowie in einem forcierten lokalen Einfrieren der CN-Hantel, wie aus der Abnahme der lokalen Suszeptibilität $\chi_{r.f.}^0$ für $T < T_f$ zu sehen ist. Die Temperaturabhängigkeit von $\chi_{r.f.}$ in Abb. 3-7 zeigt deutlich die Abnahme der kollektiven wie auch der lokalen Suszeptibilität.

Wie gezeigt wurde, ist die kollektive Orientierungssuszeptibilität die bestimmende Größe für die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten, der Phononenfrequenzen wie auch der quasielastischen diffusen Intensität. Dem Maximum von χ entspricht dabei ein Minimum der

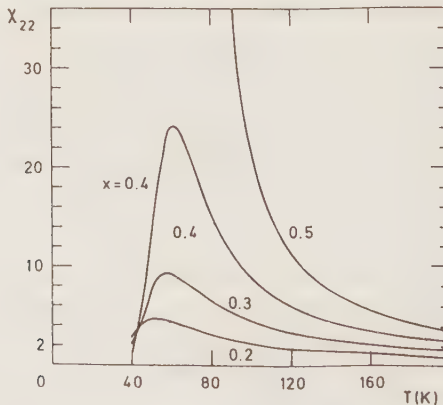


Abb. 3-8: Kollektive Orientierungssuszeptibilität $\chi_{r.f.}$ als Funktion der Temperatur nach Michel (1987) ($h=300K$)

elastischen Konstanten.

Die quasielastische diffuse Streuung zerfällt jetzt in drei Anteile:

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{HDS} = \sigma_{q.e.}(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{r.f.}(\mathbf{Q}) + \sigma_v(\mathbf{Q}) \quad (3.133)$$

$\sigma_{r.f.}$ und σ_v sind beides rein elastische Anteile. σ_v rührt von der Volumendifferenz zwischen CN^- und Br^- her und wird vom kubischen Anteil von P_{ij} beschrieben.

Das statische Zufallsfeld $h_{\mu\mu}[\sigma]$ führt zu eingefrorenen CN^- Orientierungen und damit zu eingefrorenen trigonalen und tetragonalen Verschiebungsfeldern. Für den Intensitätsbeitrag $\sigma_{r.f.}$ erhält Michel (1987a) unter Vernachlässigung von Korrelationen der CN^- Hanteln einen Ausdruck analog zu (3.127) mit einem Ordnungsparameter Ψ

$$\Psi = x(1-x) h^2 \cdot (\chi^0(T))^2 \quad (3.134)$$

Hieraus folgt in niedrigster Näherung:

$$\sigma_{r.f.} \sim x^2 (1-x) \frac{1}{T^2} \quad (3.135)$$

Der quasielastische Intensitätsbeitrag $\sigma_{q.e.}(\mathbf{Q}, \omega)$ wird durch den fluktuierenden Orientierungsanteil der CN^- Hanteln δY_α in (3.123) beschrieben und ist formal identisch zu (3.115ff). Insbesondere wird die Halbwertsbreite $\Delta\omega$ (3.117) und die integrierte Intensität (3.121) durch $\chi_{r.f.}$ bestimmt, d.h. $\int \sigma_{q.e.} d\omega$ ist maximal bei T_f .

4. Meßmethoden

4.1. Problemstellung: Neutronen- oder Röntgenstreuung

Der bei der Röntgenstreuung auftretende diffuse, inelastische Streuuntergrund sowie die Streuung an der Mosaikverteilung des Kristalls wird üblicherweise durch Differenzbildung der Streuintensitäten desselben Kristalls mit und ohne Defekte eliminiert.

Bei substitutionellen Defekten wie CN^- in KBr ist dieses Verfahren nicht anwendbar. Zudem ändern sich die elastischen Konstanten durch den Einbau von CN^- stark.

Mit der Neutronenstreuung haben wir die Möglichkeit, die inelastischen Streubeiträge durch eine geeignet gewählte Energieauflösung abzusparieren. Die Dreiachsspektrometer D10 am ILL in Grenoble sowie UNIDAS am IFF der KFA Jülich erfüllten alle Voraussetzungen bezüglich Impuls- und Energieauflösung bei zugleich ausreichendem Neutronenfluß am Ort der Probe.

Bei der Verwendung von Neutronen ermöglicht der starke Streubeitrag des CN^- -Ions von $b_{\text{CN}}/b_{\text{Br}}=2.36$, verglichen mit $(f_{\text{CN}}(Q=0)/f_{\text{Br}}(Q=0))=0.37$ bei Röntgenstreuung, zudem eine wesentlich bessere Bestimmung der Orientierungsverteilung der CN^- Hantel, vor allem bei kleinen CN^- Konzentrationen. Dazu wurden Messungen der integrierten Braggintensitäten an einem $(\text{KBr})_{0.9}(\text{KCN})_{0.1}$ Einkristall am 4-Kreis Diffraktometer der Außenstelle des Instituts für physikalische Chemie der TH Darmstadt an der KFA Jülich durchgeführt.

4.2. Diffuse Neutronenstreuung mittels Dreiachsspektrometrie

4.2.1. Grundlagen

Die wichtigsten Prinzipien der Dreiachsspektrometrie werden im folgenden kurz aufgezeigt:

Die Streugeometrie eines Dreiachsspektrometers ist in Abb. 4-1 im Ortsraum (a) und im Impulsraum (b) dargestellt. Aus dem Neutronenspektrum eines Neutronenleiters (D10) oder eines Strahlrohres (UNIDAS) wird durch Braggreflexion an einem Einkristall (Monochromator) ein Wellenvektor k_i ausgewählt. Die Energieanalyse nach dem Streuprozess an der Probe und Festlegung von k_f erfolgt über Braggstreuung am Analysatoreinkristall. Die Beträge der Wellenvektoren

ren sind über die Bragg-Gleichung mit dem Streuwinkel $2\theta_{M,A}$ am Monochromator/Analysator verknüpft:

$$2k_{i,f} \cdot \sin \Theta_{M,A} = G_{hkl} \quad (4.1)$$

Die Lage der Wellenvektoren $\mathbf{k}_{i,f}$ in Bezug auf das Koordinatensystem der Probe ist in Abb. 4-1b dargestellt. Die vom Neutron beim Streuprozess hervorgerufene Impuls- und Energieänderung der Probe ergibt sich zu:

$$\hbar \mathbf{Q} = \hbar (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \quad (4.2)$$

$$\hbar \omega = \frac{\hbar^2}{2m_N} (\mathbf{k}_i^2 - \mathbf{k}_f^2) \quad (4.3)$$

4.2.2. Auflösungsfunktion

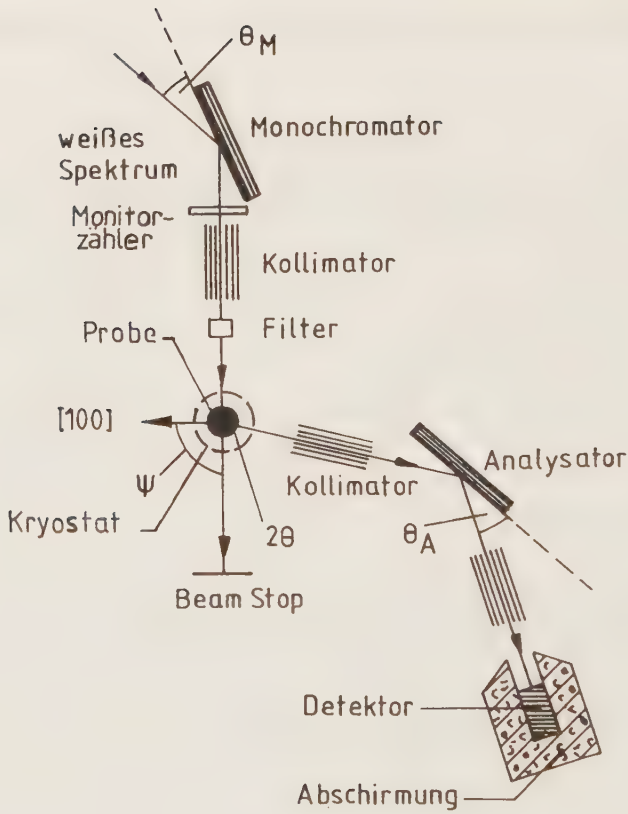
Die endlichen Winkeldivergenzen des Neutronenstrahls und die Mosaikbreiten des Monochromator- und Analysatorkristalls führen zu einem endlichen Auflösungsvolumen ($\Delta \mathbf{Q}, \Delta \omega$) im 4-dimensionalen ($\mathbf{Q}, \omega$) Raum.

Die Auflösungsfunktion $R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega - \omega_0)$ um den nominellen Punkt $(\mathbf{Q}_0, \omega_0)$ wurde von Cooper und Nathans (1967) für ebene Kristalle und punktförmige Proben sowie von Popovici (1975) für gebogene Kristalle und ausgedehnte Proben abgeleitet. In Gauß'scher Näherung erhält man ein vierdimensionales Ellipsoid, dessen Größe und Länge im $(\Delta \mathbf{Q}, \Delta \omega)$ Raum durch die instrumentellen Parameter und die aktuelle Streugeometrie gegeben ist. Seine Form kann innerhalb gewisser Grenzen dem jeweiligen Meßproblem angepaßt werden.

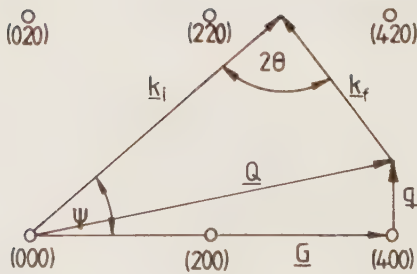
Die Projektionen dieses Ellipsoids auf die $\Delta \mathbf{Q}_{\perp} - \Delta \omega$ - und die $\Delta \mathbf{Q}_{\parallel} - \Delta \omega$ -Ebenen sind in Abb. 4-2 für den in Abb. 4-1 gezeigten und im Experiment realisierten Strahlengang gezeigt.

Der Transmissionsfaktor R_0 eines Dreiachsspektrometers ist, bei Normierung der Zählrate auf eine konstante Monitorzählrate, gegeben durch (Dorner 1972):

$$R_0(k_f) \sim k_f^3 \cot \Theta_A \quad (4.4)$$



4-1 a)



4-1 b)

Abb. 4-1: Streugeometrie eines Dreiachsspektrometers im Ortsraum (a) und im Impulsraum (b).

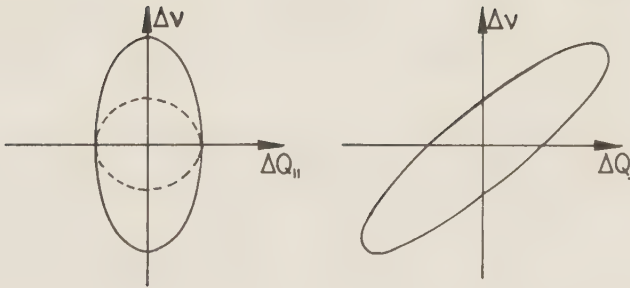


Abb. 4-2: Orientierung des Auflösungsellipsoides (siehe Dorner 1982). Parallel ($\parallel$) und senkrecht ($\perp$) gibt die Richtung in Bezug auf den Streuvektor $\mathbf{Q}$ an.

Die Optimierung der Energieauflösung ΔE ist von entscheidender Bedeutung bei unseren Anwendungen. ΔE setzt sich aus den von Monochromator und Analysator erzeugten Energieunschärfen zusammen.

Aus (4.3) folgt
$$\left(\frac{\Delta E}{E} \right)_{M, A} = 2 \cot \Theta_{M, A} \cdot \Delta \Theta_{M, A} \quad (4.5)$$

Für Dreiachsspektrometer wurde $\Delta \Theta_{M, A}$ von Dorner und Comes (1977) berechnet.

Experimentell wird die Energieauflösung ΔE standardmäßig mit Hilfe der Messung der inkohärenten Streuung einer Vanadiumprobe bestimmt.

Aus der bekannten Größe des Auflösungsvolumens ergibt sich $q_{\min}$, der bei der experimentellen Bestimmung der HDS kleinstmögliche Wert des reduzierten Streuvektors q . In der Abb. 4-3 ist dazu der Verlauf der Dispersionszweige von $(\text{KBr})_{0.83}(\text{KCN})_{0.17}$ bei 13K und die Lage des Auflösungsellipsoids (D10) dargestellt. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß ab einem $\xi_{\min} = q_{\min}/(2\pi/a)$ von ungefähr 0.05 ein ständig zunehmender Anteil inelastisch gestreuter Intensität vom Auflösungsvolumen erfaßt wird. In Abb. 7-13 ist dieser Effekt zu erkennen.

Da die elastischen Konstanten temperaturabhängig sind, muß im Prinzip bei jeder größeren Temperaturänderung der kontaminationsfreie q -Bereich mittels sogenannter Energie-Scans bestimmt werden. In Abb. 4-4 ist z.B. die elastische Intensität noch deutlich getrennt von den transversalen Phononen zu beobachten.

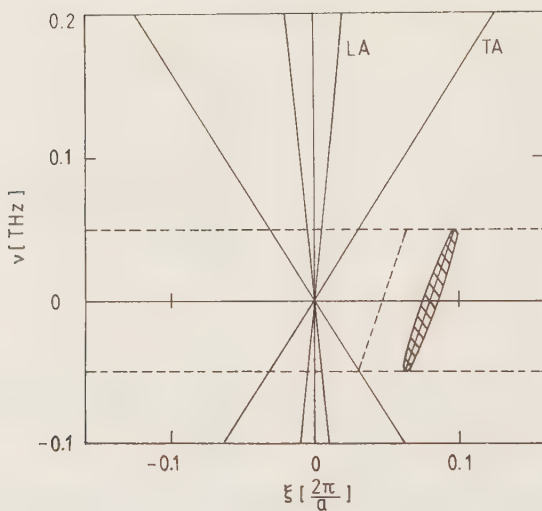


Abb.4-3: Lage des Auflösungselementes im Vergleich zu den Dispersionszweigen von $(\text{KBr})_{0.83}(\text{KCN})_{0.17}$ in $[100]$ Richtung.

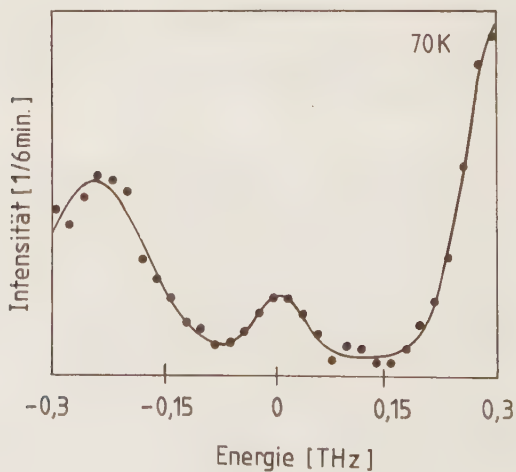


Abb. 4-4: Energie-Scan bei $(4 \ 2.16 \ 0)$ an $(\text{KBr})_{0.93}(\text{KCN})_{0.07}$

Um im Falle von mobilen Defekten die kohärente, quasielastische Intensität energieintegriert zu messen, muß das Energiefenster ΔE an die Verbreiterung der kohärenten Intensität aufgrund der Dynamik des Defektes angepaßt werden. Wir können folglich die Auflösung nicht beliebig klein wählen.

Die Linienbreite der kohärenten Intensität kann nach oben abgeschätzt werden (siehe 3.3.3):

In dem uns interessierenden Temperaturbereich von 8K bis knapp oberhalb der Einfriertemperatur T_f wurde für die Reorientierungsfrequenz von $CN^\cdot$ in allen Alkalihalogeniden und -zyaniden ein Wert von $\tau_c^{-1} \leq 2 \cdot 10^{10} s^{-1}$ gefunden. (Lüty und Ortiz-Lopez 1983), sodaß man für die inkohärente quasielastische Neutronenstreuung Lorentzkurven mit Linienbreiten von 0 - 0.1 meV erwartet. Nach der Konvolutionsapproximation von Vineyard (1958) ist dies die maximale Linienbreite der kohärenten Streuung unterhalb T_f . Der Integrationsbereich einer Lorentzlinie der Halbwertsbreite 0.1 meV sollte erfahrungsgemäß nicht kleiner als 0.3 meV sein: $\Delta E > 0.3$ meV.

4.2.3 Spektrometerparameter

a. Meßaufbau am Spektrometer D10

Das Dreiachs- Spektrometer D10 am Hochflußreaktor in Grenoble wird von einem Neutronenleiter mit thermischen Neutronen versorgt. Als Monochromator wird ein vertikal fokussierender pyrolytischer Graphit (PG) oder Cu(200) Mosaikkristall eingesetzt. Der resultierende Neutronenfluß am Probenort beträgt mit PG Monochromator und PG - Filter, sowie einer Wellenlänge von $2.36 \text{ \AA}$ ungefähr $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Meßprobe befindet sich auf einem Vierkreis-Goniometer in einem speziellen He-Durchflußkryostaten, regelbar von 3.2K bis 300K mit einer Genauigkeit von 0.1K (Zeyen et al. 1984). Als Analysator wird ein vertikal fokussierender PG mit variabler Krümmung verwendet. Ein He^3 - Zähler steht als Detektor zur Verfügung.

Die für die unterschiedlichen Messungen relevanten Instrumentenparameter sind in Tab. 4-1 zusammengefaßt.

Monochromator	PG (002)/(004)	$d_M = 3.3550 \text{ \AA} / 1.6775 \text{ \AA}$	$\eta_M = 15'$			
	Cu (200)	$d_M = 1.80735 \text{ \AA}$	$\eta_M = 12'$			
Analysator	PG (002), (004)		$\eta_A = 15'$			
Divergenz des Neutronenleiters: $\alpha_0 = 0.015 / k_i [\text{\AA}^{-1}]$; Abschneidewellenlänge: 1.22 \AA						
N ^o	k_i [$\text{\AA}^{-1}$]	Kollimation	ΔE [meV]	Filter	Monochromator	Analysator (- Krümmung)
1	2.665	/ - 30' -30'	0.40	PG	PG (004)	PG (004) (-nein)
2	2.665	10' -10' -30'	0.152	PG	Cu (200)	PG (004) (-nein)
3	1.550	10' -10' -30'	0.088	-	PG (002)	PG (002) (-ja)
4	1.550	10' -10' -30'	0.088	Be	PG (002)	PG (002) (-ja)

Tab. 4-1: Instrumentenparameter am D10

N^o 1: quasistatische Messungen; N^o 2-4: quasielastische Messungen

b. Meßaufbau am UNIDAS

Die Bestimmung der elastischen Konstanten, sowie ein Großteil der quasistatischen diffusen Verzerrungsstreuung eines $(\text{KBr})_{0.83}(\text{KCN})_{0.17}$ Kristalls wurden am Dreiachsspektrometer "UNIDAS" am Forschungsreaktor FRJ-2 DIDO in der KFA Jülich durchgeführt.

Die Monochromatisierung des einfallenden Strahles geschieht hier mit Hilfe eines Doppelmonochromators bestehend aus zwei identischen pyrolytischen Graphitkristallen, beide mit variabler Krümmung. Der resultierende Neutronenfluß am Probenort beträgt typischerweise $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (ohne Krümmung der Monochromatorkristalle). Die Probe befindet sich auf einem Goniometertisch in einem Refrigerator-Kryostat, welcher von 10 bis 300K regelbar ist. Als Analysator kommt wiederum ein PG Kristall mit variabler Fokussierung zur Anwendung. Eine Besonderheit stellt der Detektor dar, der aus fünf hintereinander geschalteten He^3 Zählrohren besteht, die auch einzeln ausgewertet werden können. Die Untergrundzählrate betrug ungefähr 2.5 Impulse/min.

In Tab. 4-2 sind die bei unseren Messungen verwendeten Instrumentenparameter aufgelistet.

Monochromator	PG (0 0 4)	$d_M = 3.3550 \text{ \AA}$	$\eta_M = 24'$			
Analysator	PG (0 0 4)		$\eta_A = 24'$			
Strahldivergenz vor Monochromator: $\alpha_0 = 2^\circ$						
Nº	k_i [Å ⁻¹]	Kollimation	ΔE [meV]	Filter	Vertikale Fokussierung des	
					Monochr.	Analysator
1	2.665	24' -15' -15' -15'	0.40	PG	ja	ja
2	2.665	66' -45' -45' -45'	-	PG	ja	ja

Tab. 4-2: Instrumentenparameter am UNIDAS

N° 1: quasistatische + Phononen - Messungen;

N° 2: spezielle hochenergetische Phononen

4.2.4 Meßablauf und Datenbehandlung

Bei der Messung der diffusen Intensität beschränkten wir uns im wesentlichen auf die [001] Ebene des reziproken Gitters. Abb. 4-5 zeigt den Ausschnitt, der dem Spektrometer zugänglich war, sowie die ausgewählten Meßrichtungen.

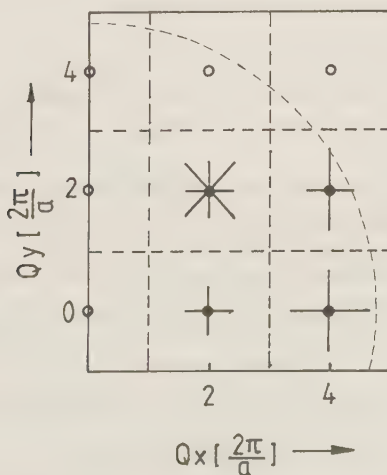


Abb. 4-5: Realisierte Streugeometrien in der [001] Ebene des reziproken Gitters

Die Meßrichtungen wurden dabei nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- 1) Hochsymmetrische Richtungen, wegen der einfacheren Auswertbarkeit
- 2) Vorzugsweise Richtungen, in denen die elastische Konstante C_{44} kombinationsfrei eingeht, wie z.B. $(4, 2+\xi, 0)$ (siehe Tab. 3-2). In diesen Richtungen ist im reziproken Gitter der Großteil der diffusen Intensität konzentriert.
- 3) Besondere Vorsicht in Bezug auf die Auswertbarkeit der diffusen Verzerrungsstreuung ist bei Messungen in den "angularen" Richtungen angebracht. Diese Streugeometrien, bei denen der reduzierte Streuvektor $\mathbf{q} \perp \mathbf{G}$ steht, können nicht ohne Referenzmessung ausgewertet werden, da in diesen angularen Streurichtungen ein zusätzlicher elastischer Streubeitrag auftritt, der von der Braggstreuung an der Mosaikverteilung des Einkristalls herrührt (siehe auch Abb. 7-7).

Die Auswertung der **quasistatischen Meßdaten** erfolgte in mehreren Schritten:

- 1) Subtraktion der probenunabhängigen Untergrund-Intensität von den gemessenen Zählraten.
- 2) Korrektur der Winkelabhängigkeit der Probenabsorption, welche numerisch berechnet wurde, da für die ausgeprägte Quadergeometrie unserer Proben keine Literaturdaten existieren.
- 3) Konvertierung der Differenzzählrate in Absoluteinheiten mittels gemessener Phononenstreuintensitäten sowie der Intensität eines Vanadium-Eichstreuers (siehe 4.2.6).
- 4) Subtraktion der inkohärenten Probenstreuung, welche anhand der vorher ermittelten Zusammensetzung berechnet wurde (siehe 4.2.5).
- 5) Separation der defektinduzierten kohärenten Streuintensität in einen symmetrischen Anteil $I_{\text{sym}}(\mathbf{q}) = 1/2 (I(+\mathbf{q}) + I(-\mathbf{q}))$ und einen antisymmetrischen Anteil $I_{\text{as}}(\mathbf{q}) = 1/2 (I(+\mathbf{q}) - I(-\mathbf{q}))$.
- 6) Berechnung der reflexnahen Auflösungskorrekturen aufgrund des endlichen Auflösungsvolumens (siehe 4.2.7).

Bei der Auswertung der angularen Streurichtungen bei $(\text{KBr})_{0.83}(\text{KCN})_{0.17}$ wurde 1) dahingehend modifiziert, daß die Differenz der Zählraten bei 13K und 90K, korrigiert mit dem Debye-Waller Faktor gebildet wurde.

Da die diffuse Verzerrungsstreuung bei dieser Konzentration bei Temperaturen oberhalb von 90K nahezu verschwunden ist, kann auf diese Weise der Anteil der Braggstreuung eliminiert werden. Voraussetzung ist allerdings, daß keine starken Kristallitreflexe auftreten, wie z.B. in Abb. 7-5 bei $\xi \approx 0.08$ zu sehen, deren Lage sich mit Änderung der Temperatur verschieben. Da aus Symmetriegründen in den angularen Richtungen jedoch keine antisymmetrische diffuse Streuintensität auftreten kann (siehe Anhang A3), wurden allein die Werte bei $\xi < 0$ ausgewertet, ohne zu symmetrisieren. In Richtung $\xi < 0$ wurden keine Kristallitreflexe beobachtet. Wie die Auswertung zeigt, sind die auf diese Weise erhaltenen diffusen Intensitäten in guter Übereinstimmung mit denen aus kontaminationsfreien **q**-Richtungen.

Bei den **quasielastischen Meßdaten** wurden keinerlei Korrekturen vorgenommen.

Bei der Auswertung wurden die experimentellen Daten an Gaußkurven und/oder Lorenzkurven mit konstantem oder linear variierendem Untergrund mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt (Programm PKFIT, ILL Library, sowie NAGF Library, E04FDF).

4.2.5 Meßuntergrund

Zusätzlich zum normalen elektronischen Rauschen und Hallenuntergrund müssen wir aufgrund des Energiefensters ΔE bei $\omega = 0$ die elastisch inkohärente Streuung der Probe berücksichtigen.

Anhand der bekannten chemischen Zusammensetzung der Probenkristalle und der bekannten inkohärenten Streuquerschnitte (siehe Anhang A.1) läßt sich dieser Beitrag rechnerisch ermitteln.

$$S_{ink}^{Probe} = \frac{1}{2\pi} \left(\sigma_{ink}^K e^{-Q^2 \langle v_K^2 \rangle} + (1-x) \sigma_{ink}^{Br} e^{-Q^2 \langle v_{Br}^2 \rangle} + x \cdot \sigma_{ink}^{CN} e^{-Q^2 \langle v_{CN}^2 \rangle} \right) \quad (4.6)$$

Im Temperaturbereich $T < 100\text{K}$ können die Debye-Waller Faktoren $e^{-Q^2 \langle v_i^2 \rangle}$ vernachlässigt werden. Analog berechnet sich die inkohärente Streuung der Probenumgebung.

4.2.6 Absoluteichung

Der Zusammenhang zwischen der experimentell bestimmten Intensität, gemessen in Impulsen pro fester Monitorzählrate, und der Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ ist bei einem Dreiachsspektrometer gegeben durch die Faltung von $S(\mathbf{Q}, \omega)$ mit der Auflösungsfunktion:

$$I_{dif}(\mathbf{Q}_0, \omega_0) = A \cdot \delta V \int S(\mathbf{Q}, \omega) R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega - \omega_0) d\mathbf{Q} d\omega \quad (4.7)$$

mit $A \sim I_0 / I_M$

I_0 ist die Neutronenprimärintensität am Probenort, I_M die Monitorzählrate, δV das effektive Probenvolumen. Zur experimentellen Bestimmung des Vorfaktors $A \cdot \delta V$, der unter anderem auch noch die Detektornachweiswahrscheinlichkeit enthält, werden in der Literatur drei verschiedene Wege vorgeschlagen: Messung der inkohärenten Streuintensität eines Vanadium-Standards (Burkel 1982), Vergleich mit der inkohärenten Streuung der Probe (Hutchings 1984) oder Messung der Phononenintensität der Probe (Wakabayashi 1978, Hutchings 1984, Dosch 1987).

Die zweite Methode scheidet wegen der schwachen inkohärenten Streuung der Proben aus. Da bei der Eichung mittels Phononenintensitäten eine genaue Kenntnis der Strukturfaktoren des mittleren Gitters von Nöten ist, haben wir zusätzlich zu dieser Methode auch einen Vanadium-Standard verwendet, allerdings in einer modifizierten Form, welche die üblichen Nachteile dieser Methode, wie z.B. beträchtliche Absorptions- und Mehrfachstreuorkorrekturen sowie schwierige Anpassung an die Probengeometrie, überwindet.

Bei der Absoluteichung der elastisch diffusen Streuintensität mit Hilfe von Phononenintensitäten vergleicht man die über den Energieübertrag $\hbar\omega_0$ integrierte Phononstreuung mit der energieintegrierten, elastisch diffusen Verzerrungsstreuung, welche beide in einem "Konstant-Q-Scan" bestimmt werden (siehe z.B. Abb. 4-4). Bei der Integration ist jeder Meßpunkt mit dem Transmissionsfaktor $R_0(k_f)$ (4.4) oder äquivalent V_f , dem Auflösungsvolumen des Analysators, zu wichten:

$$T(\mathbf{Q}_0) = \int \frac{I_{dif}(\mathbf{Q}_0, \omega_0)}{V_f} d\omega_0 \quad (4.8)$$

Mit der Definition des Transmissionsfaktors R_0 (siehe Dorner 1972) sowie (4.7) folgt:

$$T(\mathbf{Q}_0) = A \cdot V_i \cdot \delta V \int S(\mathbf{Q}_0, \omega) d\omega \quad (4.9)$$

Die Spektrometerkonstante $A \cdot V_i$ sowie δV wird mit Hilfe des bekannten Phononen - Streuquerschnitts ermittelt.

Für akustische Phononen bei kleinem q , bei denen alle Ionen gleich stark ausgelenkt werden, lautet der Streuquerschnitt für Ein-Phononenstreuung bei Energieverlust des Neutrons:

$$S_{ph, p}(\mathbf{Q}, \omega) = n_s \frac{\hbar}{2M} \frac{(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_p)^2}{\omega_p} \left| \sum_{\mu} b_{\mu} e^{-i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{\mu}} e^{i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\mu}} \right|^2 (n(\omega_p) + 1) \delta(\omega - \omega_p) \quad (4.10)$$

M ist die Masse der primitiven Einheitszelle, n_s die Teilchendichte, $\mathbf{e}_p$ und ω_p Eigenvektor und Frequenz der akustischen Mode p und $n(\omega)$ der Bose - Besetzungszahlfaktor.

Die gesuchte quasistatische Streufunktion $S_{dif}(\mathbf{Q}_0)$ erhalten wir nach (4.9) aus folgendem Ausdruck:

$$S_{dif}(\mathbf{Q}_0) = \frac{T_{dif}(\mathbf{Q}_0)}{T_{ph}(\mathbf{Q}_{ph})} \int S_{ph, i}(\mathbf{Q}_{ph}, \omega) d\omega \quad (4.11)$$

Idealerweise wählt man $\mathbf{Q}_{ph} = \mathbf{Q}_0$, da das Auflösungsvolumen leicht mit $\mathbf{Q}$ variiert.

Bei der Bestimmung der Spektrometerkonstante $A \cdot V_i$ mit Hilfe der inkohärenten Streuung von Vanadium, verwendet man eine Vanadiumprobe mit derselben Geometrie wie die eigentliche Probe. Da Vanadium mit $\sigma_{ink} = 5.187$ bn bei gleichem Volumen einen wesentlich größeren makroskopischen Streuquerschnitt $\Sigma_{sc} = n \cdot (\sigma_{koh} + \sigma_{ink})$ besitzt als die zu vergleichenden Proben ($\approx$ Faktor 3), ist der Anteil an zweifach gestreuten Neutronen $\approx$ 6fach größer. Auch die Absorptionskorrekturen sind bei gleichen Volumina aufgrund des um einen Faktor 3 größeren makroskopischen Absorptionsquerschnittes σ_{abs} wesentlich größer.

Dieses Problem wird dadurch behoben, daß man den makroskopischen Streuquerschnitt des Vanadium-Standards durch Variation der Teilchendichte an denjenigen der zu untersuchenden Probe anpaßt. Bei einer quaderförmigen Probe erreicht man dies am einfachsten, indem man die Eichprobe aus dünnen Vanadiumblechen mit Abstandshaltern aus Aluminiumstreifen geeigneter Dicke zusammensetzt. Zylinderförmige Proben werden spiralgig aus Vanadiumblech gewickelt. Die Aluminiumstreifen tragen aufgrund des verschwindenden inkohärenten Streuquerschnitts ($\sigma_{ink}^{Al} = 0.0085$ bn) nicht zur Streuung bei. Zur genauen Berechnung einer solchen Anordnung sowie zur Abschätzung des Mehrfachstreuanteils sei auf Anhang A.2 verwiesen.

Die energieintegrierte inkohärente Streuintensität ergibt sich zu

$$T_V(\mathbf{Q}_0) = A V_i \delta V_V n_V \frac{\sigma_{ink}^V}{4\pi} e^{-2M_V(\mathbf{Q}_0)} \quad (4.12)$$

Somit liefert der Vergleich mit der Defektstreuintensität wieder $S_{dif}(Q_0)$:

$$S_{dif}(Q_0) = \frac{T_{dif}(Q_0) \delta V_V}{T_V(Q_0) \delta V} \cdot n_V \frac{\sigma_{ink}}{4\pi} e^{-2M_V(Q_0)} \quad (4.13)$$

Die Differenz der effektiven Volumina aufgrund unterschiedlicher Absorption beträgt in unserem Fall maximal 6% und kann numerisch berechnet werden. Ein Vorteil dieser Methode ist, daß sie eine Kenntnis des Strukturfaktors der Probe nicht erfordert.

Der Vergleich der mit beiden Methoden ermittelten Eichkonstanten $A \cdot V_i \cdot \delta V$ in Tab. 4-3 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

	x = 0.07			x = 0.32		
	Q	v	$A \cdot V_i \cdot \delta V$	Q	v	$A \cdot V_i \cdot \delta V$
		[THz]	[a.u.]		[THz]	[a.u.]
Phononen-Eichung	(4.06 0 0)	0.441	1.094	(4.08 0 0)	0.432	0.483
	(4 0.15 0)	0.302	1.082	(4 0.15 0)	0.277	0.432
Vanadium-Eichung	(4 2 0)	0	0.959	(4.06 0 0)	0	0.460

Tab. 4-3: Vergleich der Eichkonstanten aus Phonon - und Vanadium - Eichung

4.2.7 Auflösungskorrektur

Die Faltung der Streufunktion $S_{HDS}(Q, \omega)$ mit der Auflösungsfunktion $R(Q, \omega)$ (4.7) führt bei einer stark anisotropen Streuverteilung (siehe Abb. 7-7) sowie der q^{-2} Abhängigkeit der HDS nahe am Braggreflex zu deutlichen Auflösungseffekten. Sichtbar wird dies an der Abweichung vom theoretischen q^{-2} Verlauf in der Nähe des Reflexes.

Bei der Auflösungskorrektur wird nach folgendem Verfahren vorgegangen. Unter der Voraussetzung der bekannten Q -Abhängigkeit der Streufunktion $S(Q)$ wird diese numerisch über das dreidimensionale Auflösungsvolumen integriert. Dies entspricht dem Vorgang bei der Messung. Aus dem Vergleich mit der theoretisch zu erwartenden Streuintensität bei Q_0 errechnet sich

der Korrekturfaktor. In einem iterativen Verfahren werden die Parameter P_{ij} verfeinert. Die genaue Kenntnis der 3 - dimensionalen Auflösungsmatrix im Q -Raum wird dabei vorausgesetzt. Man bestimmt sie entweder experimentell durch "Konstant-Energie-Scans" über die jeweiligen Braggreflexe (D10) oder berechnet sie mit Hilfe der bekannten Instrumentenparameter und dem Mosaikspread der Probe (UNIDAS). Der Einfluß der Auflösung auf die HDS ist in der Abb. 4-6 exemplarisch anhand einer Messung gezeigt.

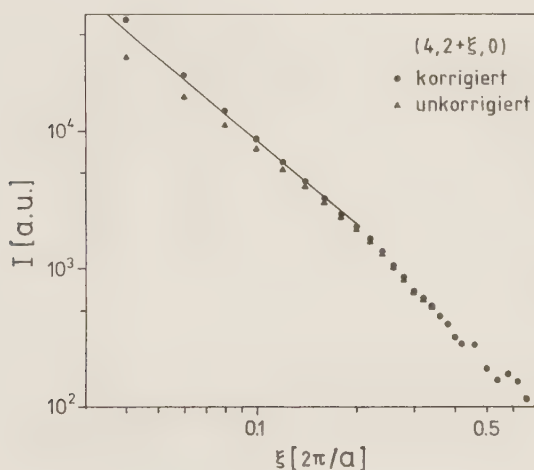


Abb. 4-6: Einfluß der Auflösung auf die Huang-Streuintensität

4.3 Proben und ihre Präparation

Die verwendeten $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ Einkristalle wurden vom "Crystal Growth Laboratory" der "University of Utah" hergestellt. Ausgangsmaterial der nach dem Czochralski Verfahren aus der Schmelze gezogenen Proben war KBr mit Reinheitsgrad "ultrapure" sowie durch Zonenschmelzen gereinigtes KCN.

Alle zur Verfügung stehenden Proben wurden mit volumenempfindlichen Methoden auf ihre Kristallqualität hin untersucht, woraufhin ein Großteil ausgesondert werden mußte. Außer am γ -Diffraktometer GADI des Kristalllabors der KFA Jülich wurden die Kristalle der Konzentra-

tion von 7 und 32 mol% KCN zusätzlich am Neutronendiffraktometer P1 sowie am Dreiachs-spektrometer des FRM München untersucht. Anhand dieser Messungen konnten am Rand des Kristalls sich befindende mißorientierte Bereiche abgespalten werden.

Die $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ Mischkristalle lassen sich recht gut mit Hilfe einer Spezialklinge in $[100]$ -Ebenen spalten und wurden auf diese Weise nahezu auf Quaderform zurechtgespalten (Tab. 4-4). Anschließend wurden die Proben 6 Stunden bei $\approx 460^\circ\text{C}$ getempert und langsam mit $0.5^\circ/\text{min}$ abgekühlt.

Konzentration	Breite	Dicke	Höhe
0.07	19	8.5	19
0.17 (D10)	10.4	8.3	12
0.17 (UNIDAS)	8.2	6.3	10.2
0.32	19	4.4	19

Tab.4-4: Probendimensionen

Zur Bestimmung des CN^- Gehaltes der Proben wurden mehrere Spaltreste mittels Elementaranalyse am Institut für anorganische Chemie der LMU München auf ihren Gehalt an C und N analysiert.

Zuvor wurde am FT-IR Spektrometer (Fa. Bruker) der Gruppe von Prof. Zundel am Institut für physikalische Chemie der LMU München an denselben Spaltstücken die Infrarotabsorption im Wellenlängenbereich von $2\mu\text{m}$ - $25\mu\text{m}$ bestimmt und mit Hilfe der chemischen Analyse geeicht. Die zweite Harmonische der CN^- Streckschwingung bei $2.4\mu\text{m}$ ist zur Untersuchung der hohen CN^- Konzentrationen am besten geeignet.

Die Analyse der Infrarotabsorption ergab für die Proben, welche bei der Messung der diffusen Neutronenstreuung verwendet wurden, die in Tab. 4-5 zusammengefaßten Konzentrationen.

Die Angaben zur Homogenität beziehen sich auf die makroskopische Variation der Konzentration über die Probe und wurde mit einer Apertur der Breite 1.5mm ermittelt. Die abgespaltenen Randbereiche der Proben zeigen oft wesentlich größere Abweichungen von der nominellen Konzentration der Schmelze. Ein $2 \times 2 \times 2\text{ mm}^3$ großes Randstück der Probe 2, das zur Bestimmung des Strukturfaktors verwendet wurde (siehe Kapitel 5.), enthielt, wie die spätere IR-Unter-

	Konzentration (IR) mol% CN ⁻	Homogenität mol% CN ⁻	Konzentration in der Schmelze
Probe 1	7 ± 0.6	± 0.04	7
Probe 2	17 ± 0.5	± 0.4	20
Probe 3	32 ± 3	± 0.8	35

Tab.4-5: CN⁻ Konzentration der (KBr)_{1-x}(KCN)_x Einkristalle

suchung ergab, nur 10% KCN.

Aus Literaturdaten vergleichbarer Kristalle ist bekannt, daß der Hauptanteil an Verunreinigungen CNO⁻ Ionen ausmachen. Durch Zonenschmelzen gereinigtes KCN sollte nur noch einen Anteil < 0.01 mol% CNO⁻ enthalten (Diaz-Gongora und Lütj 1974). Ein sehr kleiner Anteil an CNO⁻ wurde auch in den IR-Spektren beobachtet, jedoch keinerlei OH⁻ Absorptionsbanden.

5. Strukturfaktor und Orientierungsverteilung

Die genaue Kenntnis der Struktur der mittleren Einheitszelle des Mischkristalls ist einerseits Voraussetzung zur quantitativen Berechnung der Huang diffusen Streuung, andererseits erhält man wichtige Aufschlüsse über das effektive Einteilchenpotential der CN^- Moleküle, das für die Orientierungswahrscheinlichkeit der CN^- Hantel sowie die Reorientierungsdynamik bestimmend ist. Eine unabhängige Bestimmung der zeitlich gemittelten Orientierungswahrscheinlichkeit der Hantelorientierungen ist eine wertvolle Stütze der Ergebnisse der Huang diffusen Streuung. Vor allem im Hochtemperaturbereich ist es zur Interpretation der HDS wichtig zu wissen, ob sich das CN^- Molekül wie ein freier Rotator verhält, oder ob es bevorzugte Hantelorientierungen gibt.

5.1 Theoretisches Modell

Die ersten Neutronenbeugungsuntersuchungen an KCN von Price et al. (1972) zeigten, daß die Streudaten sowohl durch ein diskretes [111] Modell als auch durch ein [110] oder [100] Modell der CN^- Hantelorientierung gleich gut beschrieben wurden. Dies wies auf das Fehlen einer bevorzugten Orientierung hin, obwohl die deutlich verschiedenen Strukturfaktoren von Reflexen mit gleichem $h^2 + k^2 + l^2$ das Gegenteil forderten. Erst die Reanalyse der Daten von Rowe et al. (1973) mit dem Ansatz einer kontinuierlichen Winkelverteilung der CN^- Orientierungen, wie es von Seymour und Pryor (1970) vorgeschlagen wurde, erbrachte eine befriedigende Beschreibung der Daten.

Eine ausführliche und grundlegende Beschreibung des Modells zur Analyse von orientierungsungeordneten Phasen sowie geordneten Phasen mit Molekülen, die starke Librationsschwingungen ausführen, stammt von Press und Hüller (1973). Weiterführende Arbeiten behandeln den Einfluß der Translations-Rotationskopplung auf die Orientierungsverteilung und die Braggintensitäten (Press 1973, Hüller und Press 1979, Press et al. 1979, Kara et al. 1981, Kara 1982).

Der Strukturfaktor des Mischkristalls, der ein zeitgemitteltes Bild der Anordnung der Kerne ergibt, lautet

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{m\mu} \langle \tau_{m\mu} \rangle b_{\mu}(\mathbf{Q}) \quad (5.1)$$

wobei $b_{\mu}(\mathbf{Q})$ die Fouriertransformierte der mittleren Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms μ in der Einheitszelle ist, gewichtet mit der Streulänge b_{μ} . Um die Dynamik der CN-Moleküle zu beschreiben, wird die Schwerpunkts- von der Achsenorientierungsbewegung absepariert:

$$b_{C,N}(\mathbf{r}) = b_{C,N} \int_{\mathbf{r}_s} \rho_T(\mathbf{r}_s) \rho_{ra}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s | \mathbf{r}_s) d\mathbf{r}_s \quad (5.2)$$

$\rho_T(\mathbf{r}_s)$ ist die Wahrscheinlichkeit, den CN-Molekülschwerpunkt bei $\mathbf{r}_s$ zu finden und $\rho_{rot}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s | \mathbf{r}_s)$ ist die bedingte Wahrscheinlichkeit, das Atom C, N bei $\mathbf{r}$ zu finden, falls der Schwerpunkt des Moleküls bei $\mathbf{r}_s$ ist. Falls Korrelationen zwischen Orientierungsbewegung und der Translationsbewegung des Schwerpunkts vernachlässigt werden, gilt:

$$\rho_{rot}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s | \mathbf{r}_s) \equiv \rho_{rot}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \quad (5.3)$$

Der Einfluß der Translations-Rotationskopplung wurde von Ehrhardt et al. (1983) an RbCN untersucht.

Nach dem Faltungstheorem folgt mit (5.3)

$$b_{C,N}(\mathbf{Q}) = b_{C,N} \cdot \rho_T(\mathbf{Q}) \cdot \rho_{rot}(\mathbf{Q}) \quad (5.4)$$

$\rho_T(\mathbf{Q})$ führt bei einer Gauß-artigen Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_T(\mathbf{r}_s)$ zum normalen Debye-Waller Faktor $e^{-(M+L)}$. Um den Orientierungsformfaktor $\rho_{rot}(\mathbf{Q})$ zu berechnen, entwickelt man $\rho_{rot}(\mathbf{r})$ nach symmetrieangepaßten kubischen Harmonischen. Dabei tragen nur solche kubische Harmonische bei, die invariant sind gegenüber allen Symmetrieeoperationen der Punktgruppe $m\bar{3}m$ (Platzsymmetrie des CN⁻), d.h. die wie A_{1g} transformieren. Für starre, symmetrische Moleküle folgt:

$$\rho_{rot}(\mathbf{r}) = \frac{\delta(r-d)}{d^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{2l+1} \alpha_{lm} K_{lm}(\Omega) \quad (5.5)$$

d ist der halbe Hantelabstand $r_{CN}/2$; α_{lm} sind die Entwicklungskoeffizienten und $K_{lm}(\Omega)$ die kubischen Harmonischen zum Raumwinkel $\Omega = (\vartheta, \varphi)$. Aus Normierungsgründen ist $\alpha_{01}=1$. Die Fouriertransformierte lautet:

$$\rho_{rot}(\mathbf{Q}) = 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(Qd) \alpha_{lm} K_{lm}(\Omega_Q) \quad (5.6)$$

Ω_Q bezeichnet die Polarwinkel des Streuvektors $\mathbf{Q}$ im Kristallkoordinatensystem; $j_l(Qr)$ sind die sphärischen Besselfunktionen. Für die kubischen Harmonischen erhält man bis zum Index $l=6$ (Von der Lage und Bethe 1947, Altmann und Cracknell 1965):

$$\begin{aligned}
 K_{01} &= \frac{1}{4\pi} \\
 K_{41} &= \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{21}{16}} (5(x^4 + y^4 + z^4) - 3) \\
 K_{61} &= \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{13}{128}} (462x^2y^2z^2 + 21(x^4 + y^4 + z^4) - 17) \\
 (x, y, z) &= \text{Einheitsvektor} \quad \text{z.B.} \quad \frac{\mathbf{r}_{CN}}{|\mathbf{r}_{CN}|}
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

Damit erhalten wir für den Strukturfaktor der primitiven Einheitszelle von $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$

$$F(\mathbf{Q}) = b_k e^{-\frac{1}{2} \langle u_{x,+}^2 \rangle Q^2} \pm \left\{ x \cdot (b_C + b_N) e^{-\frac{1}{2} \langle u_{x,-}^2 \rangle Q^2} \cdot \rho_{\text{rot}}(\mathbf{Q}) + (1-x) b_{Br} e^{-\frac{1}{2} \langle u_{x,-}^2 \rangle Q^2} \right\} \tag{5.8}$$

$u_{x,\pm}$ bezeichnet eine kartesische Komponente der Auslenkungen $\delta \mathbf{R}_{\text{mj}}$ des Kationen(+) - oder Anionen(-) - Untergitters. Die Orientierungsverteilung $\rho_{\text{rot}}(\Omega)$ ist folgendermaßen mit dem effektiven Einteilchenpotential verknüpft:

$$\rho_{\text{rot}}(\Omega) = \frac{e^{-\frac{1}{kT} W^R(\Omega)}}{\int d\Omega e^{-\frac{1}{kT} W^R(\Omega)}} \tag{5.9}$$

Die Entwicklungskoeffizienten α_{l1} sind Ensemblemittelwerte der K_{l1} :

$$\alpha_{l1} = \int d\Omega \rho_{\text{rot}}(\Omega) K_{l1}(\Omega) \tag{5.10}$$

und können für diskrete Orientierungen leicht berechnet werden.

5.2. Experimentelle Durchführung

Um die Strukturfaktoren zu bestimmen, wurden die integrierten Intensitäten der Braggreflexe standardmäßig in radialen Scans registriert. Die Messungen erfolgten am Vierkreisdiffraktometer der TH Darmstadt am FRJ Jülich bei einer Wellenlänge der Neutronen von 0.870 Å. Die Probe, ein 2x2x2 mm³ großes Randstück der Probe 2 (Tab.4-5), befand sich in einem He-Durchflußkryostaten. Die später durchgeführte Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der Infrarotabsorption ergab einen CN- Anteil von $x=0.10 \pm 0.01$ abweichend vom Hauptstück des Kristalls, der eine Konzentration von 0.17 besaß.

Bei 295K wurden 31 unabhängige Reflexe bis zum (753)Reflex aufgenommen, bei 90K und 10K 42 Reflexe bis zum (773).

5.3. Auswertung und Diskussion

Der Ansatz (5.8) wurde mit einem Least-Squares Fit an die gemessenen Strukturfaktoren angepaßt. Im Computerprogramm wurde die Subroutine E04FDF der NAGF Library verwandt. Das Modell enthielt als zusätzliche Parameter einen Skalierungsfaktor A sowie einen isotropen sekundären Extinktionskoeffizienten S der Form (Zachariasen 1968)

$$|F(Q)|_{\text{corr}} = |F|_{\text{calc}} \frac{1}{\left(1 + \frac{S |F|_{\text{calc}}^2}{\sin^2 2\theta}\right)^{\frac{1}{4}}} \quad (5.11)$$

Das gesamte Strukturmodell enthielt als freie Parameter den Skalierungsfaktor A, den Extinktionsfaktor S, eine mittlere quadratische Auslenkung $\langle u_{x+}^2 \rangle$ für das K^+ Ion und $\langle u_{x-}^2 \rangle$ für das Br^- / CN^- Ion, den Abstand der Hantelachse 2d, die CN^- Konzentration x und die Koeffizienten α_{41}, α_{61} . Das Ergebnis des Fits ist in Tab.5-1 für die untersuchten Temperaturen T=295K, 90K und 10K zusammengefaßt, wobei R_w der in (7.1) definierte konventionelle, gewichtete Gütefaktor ist. Die Strukturfaktoren F_{exp}^i und die Gewichte $1/\sigma_i$ wurden aus den beobachteten Intensitäten nach einem statistischen Verfahren von Gonschorek (1985) berechnet.

Aus dem mittleren Auslenungsquadrat bei Raumtemperatur errechnet sich eine Debyetemperatur Θ_D von 145 K in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 144 K für x=0.1 (De Yoreo et al. 1986).

Berechnen wir uns daraus die thermischen Auslenkungen bei 90 K und 10 K, so erhalten wir folgende mittlere quadratische Auslenkungen:

$$\begin{array}{lll} \text{berechnet:} & \overline{\langle u_x^2 \rangle}_{90K} = 0.0117 \text{Å}^2 & \text{experimentell:} = 0.0156 \text{Å}^2 \\ & \overline{\langle u_x^2 \rangle}_{10K} = 0.0046 \text{Å}^2 & = 0.0120 \text{Å}^2 \end{array}$$

Wir beobachten also mit Abnahme der Temperatur eine kontinuierliche Zunahme des mittleren Auslenungsquadrats durch statische Verzerrungen. Für eine genauere Analyse des statischen Debye-Waller Faktors sind die vorliegenden Meßergebnisse noch nicht ausreichend.

Fitparameter	295K	90K	10K
A	5,27 (37)	5,16 (23)	5,38 (24)
S	0,0158 (40)	0,0070 (20)	0,0062 (19)
$\langle u_{x+}^2 \rangle (\text{\AA}^2)$	0,0418 (22)	0,0170 (10)	0,0128 (8)
$\langle u_{x-}^2 \rangle (\text{\AA}^2)$	0,0336 (19)	0,0149 (8)	0,0116 (6)
d (\text{\AA})	0,797 (71)	0,742 (36)	0,754 (35)
α_{41}	-0,358 (243)	-0,089 (142)	0,014 (144)
α_{61}	1,990 (880)	0,480 (324)	0,360 (291)
$R_w (\%)$	2,7	3,0	3,0

Tab. 5-1: Parameter der Modellanpassung. Die geschätzten Unsicherheiten in den Klammern beziehen sich nur auf die Fitfehler.

Aus den Entwicklungskoeffizienten α_{41} und α_{61} berechneten wir die in Abb. 5-1 dargestellte Winkelverteilung der CN^- Orientierungen. Gezeigt wird ein Schnitt durch die $[1\bar{1}0]$ Ebene des NaCl Gitters. Zum Vergleich wurden auch die Ergebnisse von Loidl et al. (1988) für reines KCN gegenübergestellt.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen ein qualitativ ähnliches Verhalten von $(\text{KBr})_{0,9}(\text{KCN})_{0,1}$ wie von reinem KCN. In beiden Kristallen ist die Orientierungswahrscheinlichkeit der CN^- Hantel in $[111]$ Richtung am größten, während sie in $[110]$ Richtung bei allen Temperaturen ein absolutes Minimum hat. Die Orientierungswahrscheinlichkeit ist temperaturabhängig und zeigt mit abnehmender Temperatur eine Zunahme in $[100]$ Richtung.

Vergleicht man die Orientierungswahrscheinlichkeiten von CN^- in RbCN (Ehrhardt et al. 1983), KCN (Loidl et al. 1988, Rowe et al. 1973) und NaCN (Rowe et al. 1973), so zeigt sich ein ausgeprägter Trend zu immer stärkerer $[100]$ Orientierung mit Abnahme des dem CN^- zur Verfügung stehenden freien Volumens ($a_{\text{RbCN}} = 6.84 \text{\AA}$, $a_{\text{KCN}} = 6.51 \text{\AA}$, $a_{\text{NaCN}} = 5.88 \text{\AA}$). Michel und Rowe (1985) zeigten, daß diese Tendenz wie auch die Zunahme der $[100]$ Orientierungen mit abnehmender Temperatur durch die Selbstwechselwirkung der CN^- Ionen erklärt werden kann. Diese

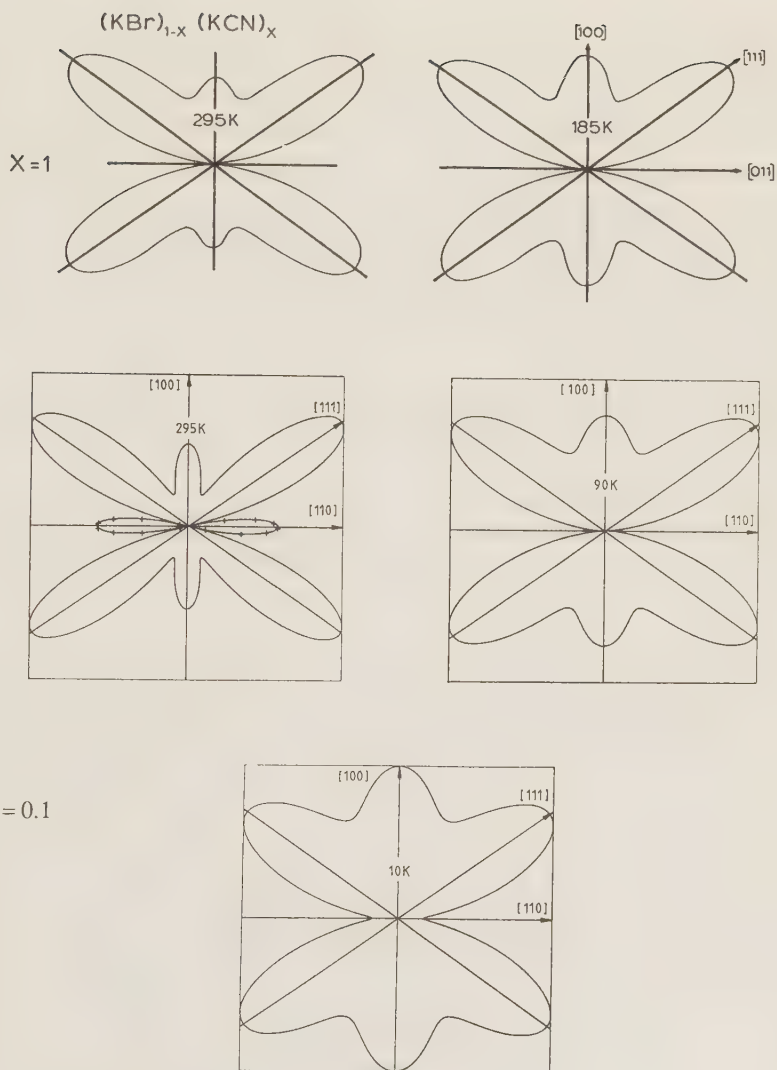


Abb. 5-1: Orientierungsverteilung der CN-Moleküle in der $[1\bar{1}0]$ Ebene für $(\text{KBr})_{0.9} (\text{KCN})_{0.1}$ bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit der für KCN von Loidl et al. (1988) ermittelten. (+ bedeutet negative Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Selbstwechselwirkung, die von der Reaktion des gesamten Gitters auf das einzelne Teilchen herührt, modifiziert das Einteilchenpotential des Kristallfeldes. Die Kopplung des CN^- Ions an das Gitter wird dabei sehr stark von der Ladungsverteilung der höheren Multipolmomente auf dem CN^- Ion beeinflusst, d.h., der Kraftdipoltenor P_{ij} wird wesentlich von der Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmomentes des CN^- Ions mit dem Feldgradienten der Gitterverzerrungen bestimmt. Molekulardynamik Untersuchungen von Bounds et al. (1981), Klein und Mc Donald (1983) sowie Ferrario et al. (1986) haben wesentlich zum Verständnis der elektrostatischen Wechselwirkung und dem Ordnungsverhalten der Alkalizyanide beigetragen. Ihre Arbeiten zeigten unter anderem, daß die Tendenz zur [100] Orientierung um so größer ist, je kleiner das Quadrupolmoment ist.

Im Vergleich mit den Ergebnissen der Neutronenstreuung weisen die MD-Resultate zur Orientierungsverteilung der CN^- Hantel jedoch noch signifikante quantitative Unterschiede auf (Tab. 5-2).

Die MD- Simulation ergibt eine nahezu strukturlose Orientierungsverteilung bei Raumtemperatur ($\alpha_{41} \approx \alpha_{61} \approx 0$) sowie eine sehr ausgeprägte [111] Orientierung bei tiefen Temperaturen in Widerspruch zu den Neutronenbeugungsexperimenten (siehe auch Abb. 9-2).

	Neutronenbeugung			Molekulardynamik		
	$(\text{KBr})_{0,9}(\text{KCN})_{0,1}$		KCN^+	KCN^*	$(\text{KBr})_{0,75}(\text{KCN})_{0,25}^{**}$	
	295K	10K	295K	295K	300K	25K
α_{41}	-0,358	0,014	-0,201	-0,04	-0,05	-0,81
α_{61}	1,990	0,360	0,53	0,04	/	/
	diskrete Orientierungen (Theorie)					
	[1 1 1]		[1 1 0]		[1 0 0]	
α_{41}	-1,53		-0,573		2,29	
α_{61}	2,27		-2,07		1,28	

Tab. 5-2: Vergleich der Entwicklungskoeffizienten der CN^- Orientierungsverteilung aus Neutronenbeugungs- und Molekulardynamik-Experimenten. (* = Ferrario et al. (1986), ** = Lewis und Klein (1987), + = Loidl et al. (1988))

6. Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten

Für die Berechnung der diffusen Verzerrungsstreuung benötigen wir die elastischen Konstanten der Mischkristalle.

Die Ultraschallmessungen von Haussühl (1973) zeigten, daß die elastischen Konstanten von reinem KCN stark temperaturabhängig sind und am Phasenübergang zur geordneten Tieftemperaturphase beinahe verschwinden. Auch bei den Mischkristallsystemen $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$, $(\text{KCl})_{1-x}(\text{KCN})_x$ etc. wurde ein Weichwerden der elastischen Konstanten und der akustischen Moden bis weit in die Brillouinzone hinein beobachtet. Die mit den unterschiedlichsten Meßmethoden wie z.B. Neutronenstreuung (Rowe et al. 1987, Loidl et al. 1984), Brillouinstreuung (Satija und Wang 1978, Boissier et al. 1978, Vanderwal et al. 1986), Ultraschallabsorption (Kwiecien et al. 1981, Feile et al. 1982, Fossum et al. 1988) und Torsionspendelmessungen (Knorr et al. 1986) ermittelten elastischen Konstanten erwiesen sich zudem als stark frequenzabhängig (Abb. 6-1).

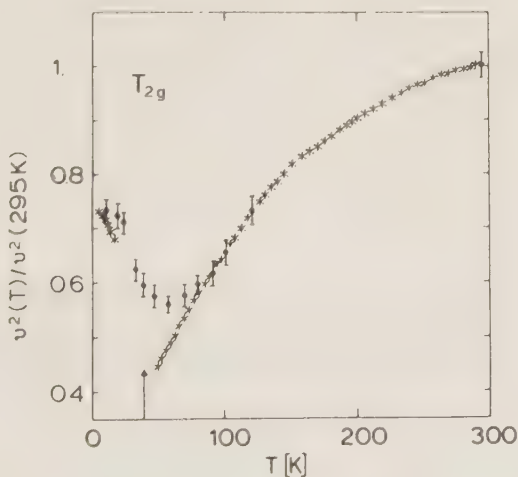


Abb. 6-1: Die relative Temperaturabhängigkeit des Quadrates der Schallgeschwindigkeit ($\sim C_{44}$) aus Ultraschall (*) - und Neutronenstreu (•) - Experimenten an $(\text{KBr})_{0.84}(\text{KCN})_{0.16}$ nach Loidl et al. (1982).

Die Temperatur, bei der die elastische Scherkonstante C_{44} ihr Minimum erreicht, wird als Einfriertemperatur T_f bezeichnet. Die Frequenzabhängigkeit von T_f , d.h. die Verschiebung zu tieferen Temperaturen bei kleineren Meßfrequenzen, deutet auf einen Relaxationsprozeß hin (Loidl et al. 1982).

Ausgehend von einem mikroskopischen Hamiltonoperator konnten Michel und Naudts (1977) das Temperaturverhalten der elastischen Konstanten bei KCN befriedigend erklären (siehe Kapitel 3.3.3). Durch Hinzunahme eines Random Field Terms gelang es auch, die Temperaturabhängigkeit wie auch die Frequenzabhängigkeit bei den Alkalihalogenid-Zyanid Mischkristallen zu beschreiben (Michel 1987a).

Da die elastischen Konstanten des Mischkristalls stark von der für das jeweilige Experiment charakteristischen Frequenzskala abhängen, müssen wir uns überlegen, welches diejenige der quasistatischen diffusen Neutronenstreuung ist.

Betrachten wir das Problem als reines Relaxationsphänomen, d.h. nur abhängig von der Zeitskala, auf der wir die Dynamik beobachten, so ist die Kohärenzlänge des Neutrons oder entsprechend die Energieauflösung das bestimmende Kriterium. Ist jedoch unsere Meßsonde, mit der wir den Response oder die Suszeptibilität des Mischkristalls abtasten, das bei der jeweiligen Messung emittierte Phonon, so ist diese charakteristische Phononenfrequenz unsere Skala. In diesem Bild müßten wir den quasistatischen Meßprozeß durch virtuelle Phononen des jeweiligen reduzierten Impulsübertrages q beschreiben, da keine reellen Phononen angeregt werden. In beiden Fällen haben wir die in inelastischen Neutronenstreuexperimenten ermittelten elastischen Konstanten zu verwenden, da die Energieauflösung und der q -Bereich in beiden Experimenten übereinstimmen.

Im Falle hoher und sehr tiefer Temperaturen beobachtet man keine Frequenzabhängigkeit. Für die Konzentrationen, bei denen keine elastischen Konstanten aus Neutronendaten bekannt sind, können deshalb bei diesen Temperaturen auch diejenigen aus Ultraschallmessungen übernommen werden.

6.1. Elastische Konstanten für $(\text{KBr})_{0.83}(\text{KCN})_{0.17}$

Die elastischen Konstanten von $(\text{KBr})_{0.83}(\text{KCN})_{0.17}$ wurden am UNIDAS mit den Instrumentenparametern N⁹1 und teilweise N⁹2 bei 13K sowie 295K ermittelt.

Die gemessenen Anfangssteigungen der Dispersionskurven sind in Abb. 6-2 dargestellt, die daraus ermittelten elastischen Konstanten in Tab. 6-1 zusammengefaßt.

Temperatur	C_{11} [eV/Å ³]	C_{44} [eV/Å ³]	C_{12} [eV/Å ³]
13 K	0,2053	0,0206	0,0587
295 K	0,2099	0,0283	0,0403

Tab. 6-1: Elastische Konstanten für $(\text{KBr})_{0.83}(\text{KCN})_{0.17}$ bei 13K und 295K

Für die Konzentrationen $x=0.07$ und 0.32 wurden die elastischen Konstanten bisher noch nicht ermittelt. Die Literaturdaten zeigen jedoch, daß C_{44} und C_{11} bei 8K und 300K nahezu linear von der CN-Konzentration abhängen. Die für die Auswertung der diffusen Neutronenstreuung von $(\text{KBr})_{0.93}(\text{KCN})_{0.07}$ sowie $(\text{KBr})_{0.68}(\text{KCN})_{0.32}$ benötigten elastischen Konstanten wurden deshalb aus Ausgleichsgeraden durch diese Literaturwerte entnommen.

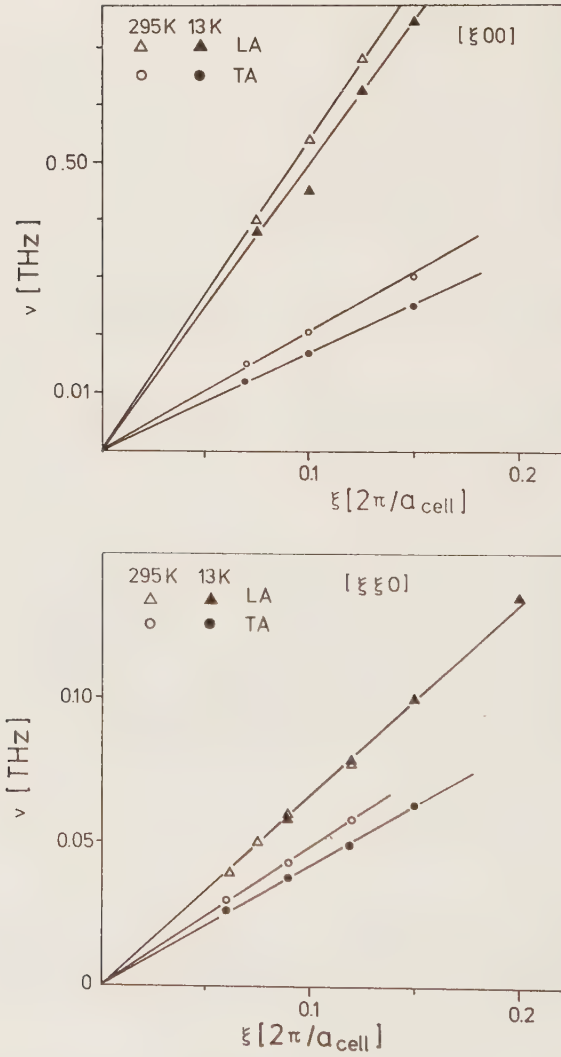


Abb. 6-2: Anfangssteigungen der Dispersionszweige für transversale (volle Symbole) und longitudinale Polarisation in [ξ 0 0] und [ξ ξ 0] Richtung bei 13K (o ●) und 295K (Δ $\blacktriangle$).

7. Ergebnisse zur quasistatischen diffusen Streuung

7.1 Diffuse Streuung bei 8K

7.1.1 Meßergebnisse und erste Diskussion

Die diffuse Streuverteilung auf den in Abb. 4-5 eingezeichneten Richtungen an Reflexen der [001] Ebene des reziproken Gitters wurde beim $(\text{KBr})_{0.83}(\text{KCN})_{0.17}$ Einkristall teilweise am D10 mit den Instrumentenparametern (IP) N° 1 (Tab. 4-1) sowie am UNIDAS mit IP N° 1 (Tab. 4-2) bestimmt. Die Messungen an Kristallen der Konzentration $x=0.07$ und $x=0.32$ erfolgten am D10 mit IP N° 1. Bei diesen Messungen wurde zusätzlich noch der (222) Reflex in [010] Richtung aufgenommen, während auf die angularen Richtungen sowie auf den (200) Reflex verzichtet wurde.

Als typisches Beispiel sind in Abb. 7-1 die Rohdaten der diffusen Streuung für $x=0.32$ am (420) Reflex in [010] Richtung gezeigt. Zum Vergleich dazu sind auch die Meßdaten für 150 K eingezeichnet. Deutlich zu erkennen ist die starke Intensitätszunahme beim Abkühlen wie auch die ausgeprägte Asymmetrie mit erhöhten Intensitäten bei positiven q .

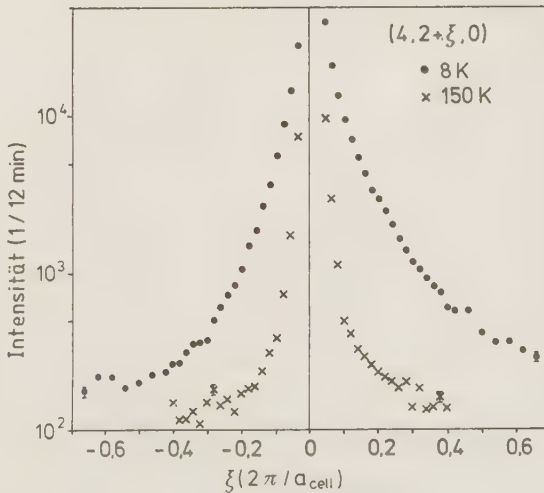


Abb. 7-1: Diffuse Streuintensität am (420) Reflex in [010] Richtung ($x=0.32$) bei Temperaturen von 8K und 150K

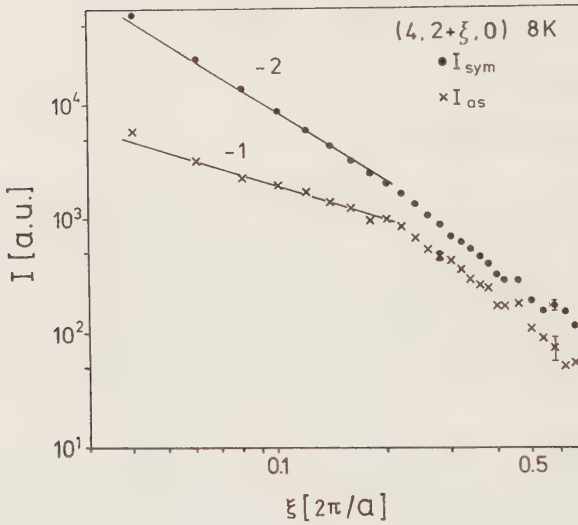


Abb. 7-2: Symmetrischer und antisymmetrischer Anteil der Verzerrungsstreuung von Abb. 7-1, I_{sym} und I_{as} , bei 8K, korrigiert analog 4.2.4.

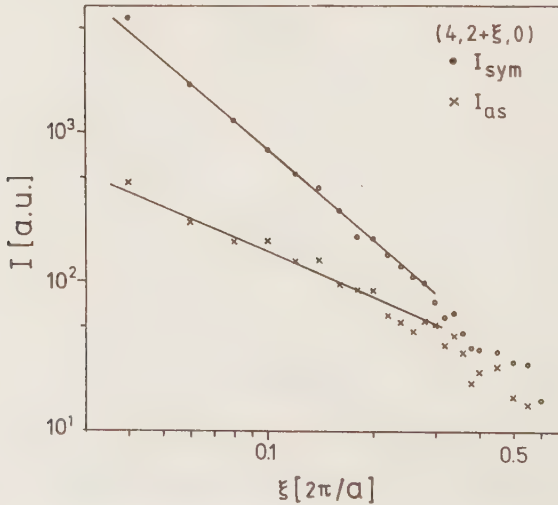


Abb. 7-3: Symmetrischer und antisymmetrischer Anteil der diffusen Streuintensität, I_{sym} und I_{as} , am (420) Reflex in [010] Richtung bei 8K für $x=0.07$, korrigiert analog 4.2.4.

Nach Abzug des Untergrundes wurde der auflösungskorrigierte symmetrische Anteil I_{sym} und der antisymmetrische I_{as} in Abb. 7-2 doppelt logarithmisch gegen ξ , den reduzierten Abstand vom reziproken Gittervektor, aufgetragen. In analoger Weise wurden in Abb. 7-3 die Ergebnisse für eine andere Konzentration ($x=0.07$) dargestellt.

I_{sym} folgt über einen weiten Bereich dem für Huangstreuung charakteristischen q^{-2} Verlauf; I_{as} zeigt das erwartete q^{-1} Verhalten. Bei größeren q -Werten sind deutlich Abweichungen davon zu erkennen, die konzentrationsabhängig sind.

Die symmetrisierten Intensitäten werden je nach Reflextyp und Richtung von $\mathbf{q}$ von unterschiedlichen Kombinationen der Komponenten des Kraftdipolntensors P_{ij} und der elastischen Konstanten C_{ij} bestimmt (siehe Tab. 3-2). Aus dem Vergleich der [100] und [010] Richtungen am (420) Reflex, dargestellt in Abb. 7-4, erkennen wir direkt, daß der trigonale Anteil des Verzerrungsfeldes des CN-Defektes ($\sim \gamma/C_{44}^2$) den kubischen und tetragonalen Anteil ($\sim \alpha/C_{11}^2$) deutlich dominiert, da die diffuse Intensität in [010] Richtung durch $(\alpha/C_{11}^2) + 4(\gamma/C_{44}^2)$ und in [100] Richtung durch $4(\alpha/C_{11}^2) + (\gamma/C_{44}^2)$ bestimmt wird.

Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen erhält man Informationen über den tetragonalen Teil des Kraftdipolntensors ohne Beimischung der anderen, dominierenden Symmetriean-

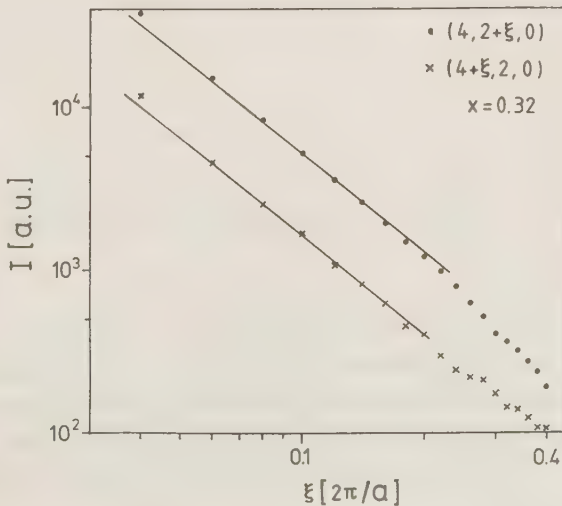


Abb. 7-4: Symmetrischer Anteil der Verzerrungsstreuung am (420) Reflex in [010] und [100] Richtung bei 8K

teile nur am (220) Reflex in $[1\bar{1}0]$ Richtung .

Eine Bestimmung der tetragonalen Symmetriekomponenten in dieser angularen Streugeometrie erfolgte nur bei dem Kristall mit $x=0.17$, da die Voraussetzung zur Ermittlung dieser schwachen Streubeiträge eine möglichst homogene, schmale Mosaikverteilung ist ($\eta \approx 0.1^\circ$ bei $x = 0.17$), die bei den anderen Konzentrationen nicht gegeben war. Die Rohdaten sowie die aus der Differenz bei negativen ξ -Werten erhaltene diffuse Verzerrungsstreuung sind in Abb. 7-5 und 7-6 dargestellt.

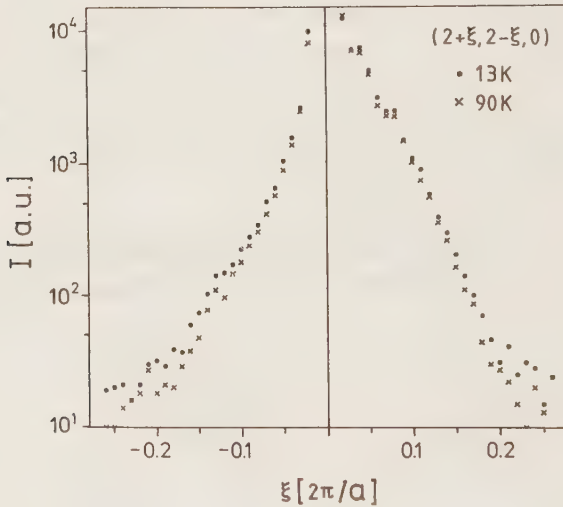


Abb.7-5: Streuintensität am (220) Reflex in $[1\bar{1}0]$ Richtung ($x=0.17$) bei Temperaturen von 13K und 90K

Die bisher vorgestellten Ergebnisse demonstrieren, daß die diffuse Streuung in der Nähe des Bragg- Reflexes die für Huangstreuung zu erwartende q -Abhängigkeit aufweist. Sie legen einen komplexen mittleren Kraftdipoltensor nahe, dessen Symmetriekomponenten alle ungleich Null sind. In Tab. 7-1 sind für alle untersuchten Konzentrationen die mittels einer Least-Square-Anpassung des q^{-2} und q^{-1} Verlaufs ermittelten Größen $I_{\text{sym}} \cdot q^2$ sowie $I_{\text{as}} \cdot q$ für die verschiedenen Streugeometrien zusammengestellt.

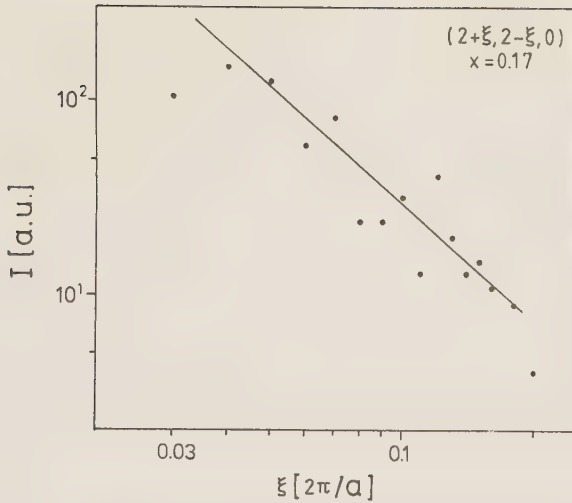


Abb. 7-6: Intensitätsdifferenz $I_{dif} = I^{13K} - I^{90K} \cdot \frac{e^{-2M_{13K}}}{e^{-2M_{90K}}}$ am (220) Reflex in $[1\bar{1}0]$ Richtung, auflösungskorrigiert.

Konzentration x	G	q	$I_{sym} \cdot q^2$	$I_{as} \cdot q$
0.07	(420)	[010]	9,06	22,10
	"	[100]	2,71	8,54
	(220)	[010]	3,12	7,95
	"	[100]	3,12	8,59
0.17	(420)	[010]	5,79	13,42
	"	[100]	2,17	6,59
	(400)	[100]	0,47	1,66
	(220)	[010]	1,88	5,81
	"	[110]	0,29	/
	"	[110]	0,19	1,37
	(200)	[100]	0,15	0,90
	(200)	[010]	1,80	/
0.32	(420)	[010]	54,17	140,6
	"	[100]	16,65	65,6
	(400)	[100]	5,26	20,4

Tab. 7-1: Huang diffuse Streuung bei 8 K (13 K bei x = 0.17)

Als nächstes stellt sich die Frage nach der Orientierung der CN-Hanteln, welche mit diesem mittleren Kraftdipoltenor verträglich ist. Ein Vergleich der symmetrisierten Intensitäten für unterschiedliche Richtungen von $\mathbf{q}$ ermöglicht eine erste Eingrenzung. Betrachten wir dazu Abb. 7-7, in der die Intensitätsverteilung um den (220) Reflex in der [001] Ebene in Form von Linien gleicher Intensität dargestellt ist. Die Streuverteilung für die in kubischen Gittern stabilen Hantelkonfigurationen [111], [100] und [110] zeigt zum Vergleich Abb. 7-8.

Der scharf ausgeprägte Streifen diffuser Intensität in $[1\bar{1}0]$ Richtung rührt von Bragg-Streuung an der Mosaikverteilung des Einkristalls her. Wie der weitere Vergleich zeigt, können ausschließlich in [100] Richtung orientierte Hanteln offensichtlich ausgeschlossen werden. Eine Entscheidung zwischen [111] und [110] Hanteln kann anhand Abb. 7-7 nicht getroffen werden. Da auch in $[1\bar{1}0]$ Richtung diffuse Verzerrungsstreuung beobachtet wird (siehe Abb. 7-6), können jedoch [111] Hanteln nur in Verbindung mit [100] oder [110] Hanteln vorliegen.

Zur weiteren Klärung dieser Frage müssen die antisymmetrischen Intensitätsanteile I_{as} herangezogen werden, da in diese, im Gegensatz zur Huangstreuung, auch die Streuamplitude des Defektes eingeht (siehe 3.3.2).

I_{as} kann durch zwei unterschiedliche Effekte verursacht werden, der Interferenz der Fernfeldamplitude A_F mit der Defektstreuamplitude A_L oder der Nahfeldamplitude A_N (3.70, 3.77). Bei der Interferenz zwischen A_F und A_N führen im Falle von starken Nahfeldverzerrungen aufweitende Defekte ($SpP_{ij} > 0$) zu einer positiven Asymmetrie in radialer Richtung ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{G}$), d.h. einer Erhöhung der Streuintensität bei positiven q , kontrahierende Defekte ($SpP_{ij} < 0$) zu einer negativen Asymmetrie (Trinkaus 1971). Das Vorzeichen ist dabei unabhängig von $\mathbf{G}$.

Als weitere Konsequenz der Interferenz zwischen Nahfeld- und Fernfeldamplitude tritt bei genügend starkem Nahfeld ab einem $q \approx q_0$ ein stärkerer Abfall der diffusen Streuung auf, als er für Huangstreuung erwartet wird. Diese diffuse Intensität wird auch als asymptotische Streuung bezeichnet (Trinkaus 1971, Dosch et al. 1984).

Die Interferenz zwischen Fernfeldamplitude A_F und Laueamplitude A_L resultiert andererseits in einer Asymmetrie, deren Vorzeichen vom Phasenfaktor $e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{CN}}$ des Defektes sowie den Elementen von P_{ij} abhängt (siehe 3.102). Ein stärkerer Abfall der Streuintensität bei großen q kann in diesem Fall nur durch den Korrelationsfaktor $g(q)$ oder den geänderten Gitterresponse bei großen q über die Krümmung der Phononendispersion verursacht werden (Fenzl 1983).

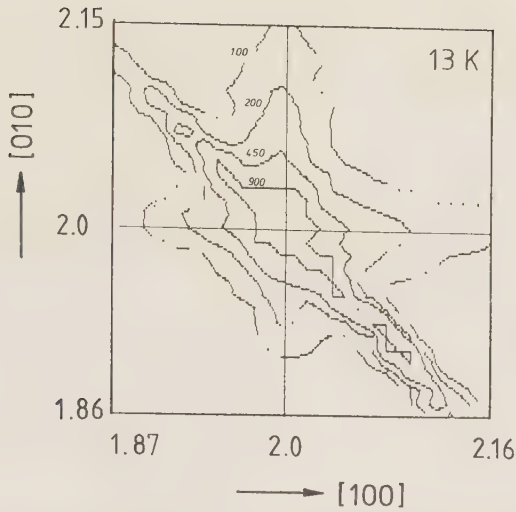


Abb. 7-7: Isointensitätsverteilung am (220) Reflex in der $[001]$ Ebene ($x=0.17$).

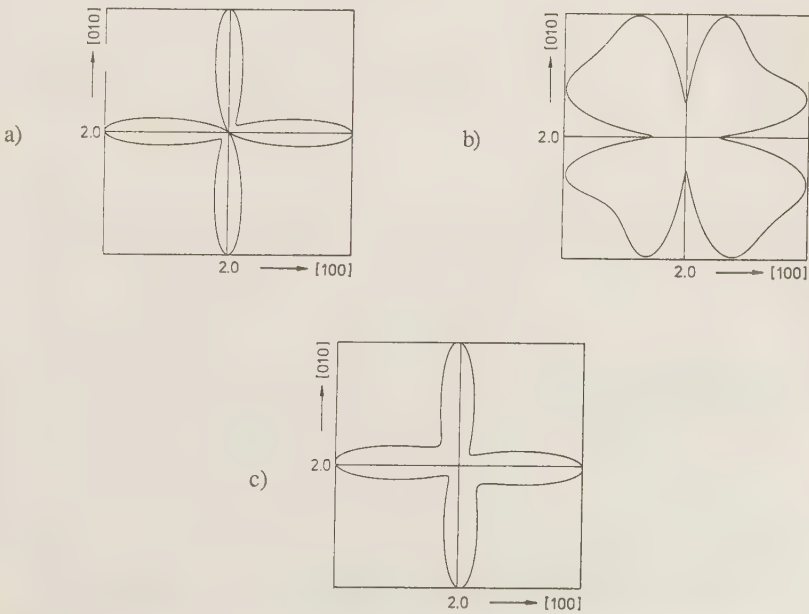


Abb. 7-8: Huangstreuung von a) $[111]$, b) $[100]$ und c) $[110]$ orientierten Defekten, berechnet für den (220) Reflex in der $[001]$ Ebene

Um entscheiden zu können, welcher Asymmetrietyp vorliegt, betrachten wir als erstes die q -Abhängigkeit von I_{as} , die in Abb. 7-9 für unterschiedliche reziproke Gittervektoren $\mathbf{G}$ des Kristalls mit $x=0.07$ dargestellt ist.

Tragen wir den "Knickpunkt" q_0 , an dem die Steigung der Geraden durch die Meßpunkte vom Wert -1 in einen steileren Abfall übergeht, gegen G auf, so erwarten wir für die $A_F A_N$ Asymmetrie $q_0 \sim G^{-1/2}$ (Meyer 1981). Wie wir aus Abb. 7-10 entnehmen, scheidet damit die Nahfeld-Fernfeld-Interferenz zur Erklärung der Steigungsänderung aus.

Im folgenden Kapitel vergleichen wir nun die Stärke und das Vorzeichen von I_{as} mit den Vorhersagen der einzelnen Modelle für unterschiedliche Defektorientierungen.

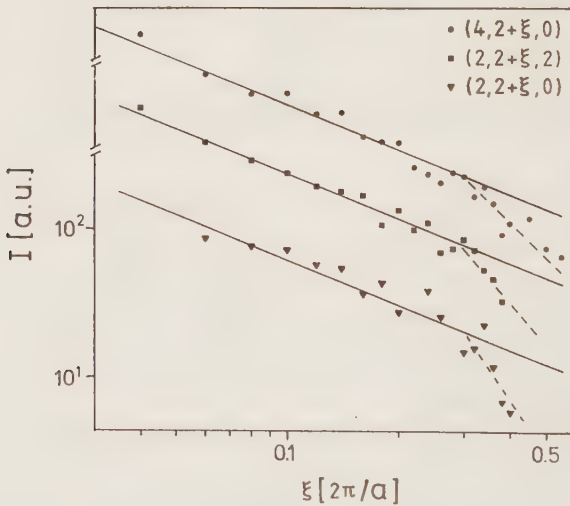


Abb. 7-9: Antisymmetrischer Anteil der diffusen Streuung an verschiedenen Reflexen in $[010]$ Richtung ($x=0.07$)

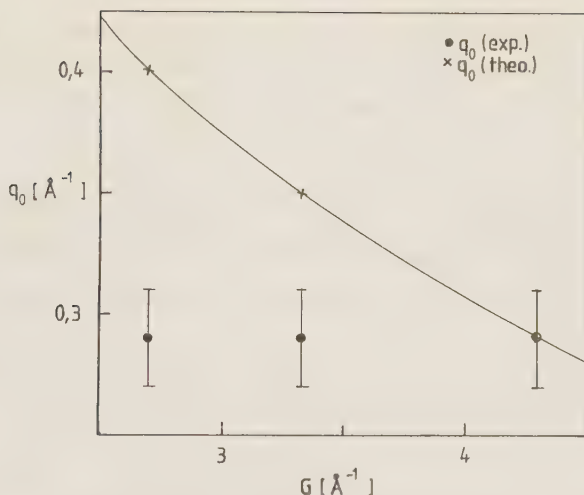


Abb. 7-10: "Knickpunkt" q_0 von I_{as} in Abhängigkeit von G im Vergleich mit dem für asymptotische Streuung vorhergesagten Verlauf ($x=0.07$)

7.1.2 Auswertung der diffusen Streuung bei 8K

Um die Defektorientierung sowie den Kraftdipoltensor und die Orientierungskorrelationen zu bestimmen, paßten wir die Modellparameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (NAGF Library, E04JAF und E04FCF) an die in Tab. 7-1 zusammengefaßten experimentellen Daten für $\tilde{I}_{sym} = I_{sym} \cdot q^2$ und $\tilde{I}_{as} = I_{as} \cdot q$ an.

Die für die Berechnung benötigten elastischen Konstanten sind in Tab. 7-2 zusammengefaßt. Da bei 4K die Konzentrationsabhängigkeit von C_{11} und C_{12} im Bereich zwischen $x=0.07$ und 0.32 innerhalb des experimentellen Fehlers nur schwach ist (De Yoreo et al. 1986), wurden die von uns bei $x=0.17$ ermittelten Werte verwendet.

Die Strukturfaktoren in Tab. 7-3 wurden aus der Auswertung der uns bisher nur zur Verfügung stehenden Streudaten eines Kristalls mit $x=0.1$ gewonnen (siehe Kapitel 5). Eine Änderung der Fitergebnisse aufgrund des konzentrationsabhängigen Strukturfaktors sollte sich erwartungsgemäß im Rahmen der übrigen Näherungen bewegen.

Für den CN⁻ Hantelabstand r_{CN} findet man in der Literatur Werte zwischen 1.15 Å und 1.21 Å (z.B. Rowe et al. 1973, Le Sar et al. 1982, Bounds et al. 1981). Variiert man r_{CN} um $\pm 0.02 \text{ Å}$ um den aus Neutronenstreuexperimenten bestimmten Wert von 1.18 Å (Rowe et al. 1973), so ändern sich die Fitergebnisse nur wenig.

x	$C_{44} [\text{eV/Å}^3]$	$C_{11} [\text{eV/Å}^3]$	$C_{12} [\text{eV/Å}^3]$	$r_{\text{CN}} [\text{Å}]$	a [Å]
0.07	0.0222	0.2053	0.0587	1.18	3.271
0.17	0.0206	0.2053	0.0587	1.18	3.267
0.32	0.0184	0.2053	0.0587	1.18	3.260

Tab. 7-2: Zur Auswertung der 8 (13)K Daten verwendete elastische Konstanten C_{ij} , CN⁻ Hantelabstand r_{CN} und Gitterkonstante a (primitive Einheitszelle)

G	(2 0 0)	(2 2 0)	(4 0 0)	(4 2 0)
$F_{\text{E.Z.}} [10^{-12} \text{ cm}]$	1.085	1.051	1.004	0.989
$e^{-(M+L)}$	0.978	0.956	0.914	0.894

Tab. 7-3: Strukturfaktoren $F_{\text{E.Z.}}$ und Debye-Waller Faktoren $e^{-(M+L)}$ der primitiven Elementarzelle eines Kristalls mit x=0.1 bei 10K

7.1.2.1 (KBr)_{0.83}(KCN)_{0.17}

Die an zwei verschiedenen Spektrometern gewonnenen Meßdaten der zwei Kristalle mit 17% CN⁻ wurden an den gemeinsam gemessenen Reflexen aneinander angepaßt. Die Eichkonstante entsprach der von x=0.32 (Tab. 4-3), da unter identischen Primärstrahlbedingungen gemessen wurde.

a) Modell reiner [111] oder [110] Hanteln

Das Ergebnis des Least-Squares Fits eines Modells reiner [111] CN⁻ Hanteln an die experimentellen Daten ist für x=0.17 im Anhang A4 in Tab. A4-1 im Vergleich mit dem Ergebnis für ein reines [110]-Modell dargestellt. Der Zuverlässigkeitsfaktor R_w ergibt sich dabei aus (7.1)

$$R_w = \left[\frac{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} (\tilde{r}_i^{exp} - \tilde{r}_i^{theo})^2}{\sum_i \left(\frac{1}{\sigma_i} \tilde{r}_i^{exp} \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.1)$$

Der Gewichtungsfaktor $1/\sigma_i$ ist durch den Fehler σ_i in $I_{sym} \cdot q^2$ und $I_{as} \cdot q$ gegeben.

Beim Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Daten werden drei Hauptmerkmale sichtbar:

- 1) Gute Übereinstimmung in allen Scanrichtungen, in denen die trigonale Komponente γ/C_{44}^2 dominant eingeht: (420) in [010], (220) in [010] und [100], sowie (200) in [010] Richtung.
- 2) Mangelnde bis schlechte Übereinstimmung in allen anderen Richtungen, in denen die tetragonale und kubische Komponente α/C_{11}^2 bedeutsam ist.
- 3) Bei der [111] Hantel falsches Vorzeichen des antisymmetrischen Anteils in radialer Richtung am (200) Reflex und Vorzeichenwechsel am (400) Reflex.

Da der reine [111] Defekt nur trigonale und kubische Symmetrieanteile enthält, ist offensichtlich das Fehlen des tetragonalen Anteils ein Grund für die schlechte Übereinstimmung in 2). Dies wird natürlich besonders deutlich am (220) Reflex in angularer Richtung. Der [110] Defekt, dessen Verzerrungsfeld auch tetragonale Anteile enthält, beschreibt die Scanrichtungen unter 2) deutlich besser. Ein reiner [100] Defekt kommt wegen fehlender trigonaler Komponenten nicht in Frage.

Die Relevanz der Fitparameter aus Tab. A4-1 zeigt sich im Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Werten.

Beyeler (1975) bestimmte aus Infrarotabsorptionsmessungen der CN^- Streckschwingung und ihrer tunnelaufgespaltenen Seitenlinien unter angelegtem äußeren Druck den Defekt-Formfaktor $(\lambda_1 - \lambda_2)$ von CN^- in KBr. Bei einer CN^- Konzentration von 10^{-4} ergab sich $(\lambda_1 - \lambda_2) = 0.2 \pm 0.03$ sowie eine [111] Hantelorientierung.

Aus Ultraschallabsorptionsmessungen ermittelten Byer und Sack (1968) einen trigonalen Formfaktor von $\lambda_1 - \lambda_2 = 0.198$ sowie einen tetragonalen von $\lambda_1 - \lambda_2 = 0.04$ ($T > 15K$). Ihre Defektkonzentrationen betrugen zwischen $3 \cdot 10^{-4}$ und $4.5 \cdot 10^{-3}$.

Aus dem λ - Tensor errechnet sich der Kraftdipoltenor $\mathbf{P}$ laut Nowick und Berry (1972) zu

$$P_{ij} = v_{E.Z.} \sum_{kl} C_{ijkl} \lambda_{kl} \quad (7.2)$$

Damit erhält man im Falle von [111] Defekten (= trigonal)

$$B = \frac{2}{3} v_{E.Z.} C_{44} (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (7.3)$$

und bei [100] Defekten (= tetragonal)

$$A = \frac{1}{3} v_{E.Z.} (C_{11} - C_{12}) (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (7.4)$$

Mit den elastischen Konstanten und der Gitterkonstante von reinem KBr folgt:

$$B = 0.30 \pm 0.03 \text{ eV}, \quad |A| = 0.22 \text{ eV} \quad (7.5)$$

Bei einer Konzentration von $x \approx 5 \cdot 10^{-4}$ beobachtete Beyeler schon starke Einflüsse von CN^- Wechselwirkungen. Aufgrund der ebenfalls von ihm beobachteten deutlichen Abweichung der CN^- Molekülachse von der exakten [111] Orientierung bei genügend starker äußerer Spannung, liegt die Vermutung nahe, daß der von Byer und Sack beobachtete tetragonale Anteil des λ - Tensors nicht vom Einzeldefekt, wie von den Autoren vermutet, sondern von wechselwirkenden Defekten verursacht wird. Denn bei geeigneter Wechselwirkung verstärken sich die Verzerrungsfelder der einzelnen Defekte, sodaß durch diese inneren Spannungen ein Teil der Defekte aus der exakten [111] Position herausdrehen oder auch [100] Orientierungen einnehmen kann. Bei der Ermittlung des tetragonalen Anteils von λ zu $|\lambda_1 - \lambda_2| = 0.04$ gingen Byer und Sack so vor, als ob alle CN^- Defekte in [100] Orientierungen vorlägen, d.h. entsprechend dem wirklichen Anteil an [100] Hanteln oder aus [111] Richtung ausgelenkten Hanteln wird sich der Wert von A aus (7.5) deutlich erhöhen.

Die Spur des Kraftdipoltenors ist aus der relativen Gitterparameteränderung $\Delta a/a$ experimentell nur schwer zu ermitteln, da dazu eine Absolutbestimmung des Gitterparameters an unterschiedlichen Kristallen nötig wäre, die mit großen systematischen Fehlern verbunden ist. Zudem noch ist $\Delta a/a$ von CN^- in KBr sehr klein.

Mit Hilfe der Vegard'schen Regel, die eine lineare Änderung des Gitterparameters mit der Konzentration eines der beiden Konstituenten annimmt, erhalten wir mit (3.15) jedoch eine gute Abschätzung für C, den totalsymmetrischen Anteil von P_{ij}

$$C \cong -0.28 \text{ eV} \quad (x = 0.17, T = 13 \text{ K}) \quad (7.6)$$

Bei Kenntnis der interatomaren Wechselwirkungspotentiale läßt sich der Kraftdipoltenor für die verschiedenen Orientierungen auch berechnen. Bei der Behandlung unterschiedlicher physikalischer Fragestellungen wurden die Symmetriekomponenten von P_{ij} von mehreren Autoren berechnet (Sahu und Mahanti 1982, Mahanti et al. 1985, Michel und Rowe 1985). Michel und Rowe können mit Potentialparametern, wie sie auch in den Molekuldynamikstudien von Klein et al. (1983) verwendet wurden, die CN^- Einteilchen-Orientierungsverteilung in KCN qualitativ beschreiben. Ihr Potential setzte sich aus repulsiver sterischer Behinderung (Born-Mayer), elektrostatischer Multipol- und Van der Waals Wechselwirkung zusammen, wobei der repulsive und elektrostatische Anteil jeweils Beiträge unterschiedlichen Vorzeichens für A und B liefert. Die Born-Mayer Parameter haben nur Unsicherheiten in der Größenordnung von 10% wohingegen die elektrische Ladungsverteilung auf dem CN^- Ion ungenau bekannt ist. Man weiß, daß z.B. das Quadrupolmoment Q des CN^- Ions im Festkörper kleiner ist, als das des freien Ions (Q_0) (Klein et al. 1983). Weiterhin hängt die Ladungsverteilung von der momentanen Orientierung der Hantel in der anisotropen kristallinen Umgebung ab. Für einen Wert von $Q = 0.7 Q_0$ erhalten Michel und Rowe folgende Werte für B und A

$$B = 0.30 \text{ eV}, A = 0.59 \text{ eV} \quad (7.7)$$

wobei B in sehr guter Übereinstimmung ist mit dem Literaturwert in (7.5).

Vergleichen wir unsere Fitparameter aus Tab. A4-1, mit diesen Literaturdaten, so finden wir nur für die $[111]$ -Hantelorientierung eine gute Übereinstimmung von B:

$$B_{[111]} = 0.28 \text{ eV}, B_{[110]} = 0.53 \text{ eV}; C_{[111]} = 0.40 \text{ eV}, C_{[110]} = -0.88 \text{ eV}.$$

Beim kubischen Defektanteil C versagt jedoch das $[111]$ Modell, da ein positiver Wert von C einer Gitterdilatation durch den CN^- Defekt entspricht. Experimentell wird jedoch eine Kontraktion des Gitters beobachtet (7.6).

Das Vorzeichen der Spur von P_{ij} ($\equiv 3C$) ist bei der $[111]$ Hantel auch für das Vorzeichen der Asymmetrie der diffusen Streuung in den radialen Scanrichtungen verantwortlich; bei der $[110]$ Hantel geht zusätzlich das Vorzeichen von A ein. Die Interferenz zwischen Laue- und Fernfeldamplitude hat bei der $[111]$ Hantel, wie aus Tab. A4-1 zu ersehen ist, einen Wechsel des Vorzeichens von I_{as} beim Übergang vom (200) zum (400) Reflex zur Folge. Beim Wechsel des Vorzeichens in C vertauschen sich diese Vorzeichen nur, wodurch sich die Diskrepanzen zum experimentellen Befund, der für alle radialen Richtungen positives Vorzeichen verlangt, nicht ändert.

Um das Vorzeichen der Asymmetrie zu erklären, müssen wir auch die Möglichkeit der Interferenz zwischen Nahfeld- und Fernfeldamplitude in Betracht ziehen. Diese führt jedoch bei kontrahierenden Defekten an allen Reflexen zu einer negativen Asymmetrie in radialer Richtung (siehe 7.1.1). Offensichtlich kann eine Hinzunahme eines antisymmetrischen Intensitätsbeitrages aufgrund von Nahfeldverschiebungen die Diskrepanz im Vorzeichen von I_{as} bei der [111] Hantel auch nicht beseitigen. Sie würde dadurch sogar noch verstärkt. Die offensichtlich geringe Bedeutung der $A_N A_F$ Asymmetrie zeigte sich auch in der fehlenden Q -Abhängigkeit des "Knickpunktes" im q -Verlauf von I_{as} (siehe Abb. 7.10).

b) Modell mit gemischten Hanteln

Die Diskrepanzen des Fits mit "reinen" [111] oder [110] Hanteln lassen sich nur lösen, indem wir Orientierungen zulassen, die von diesen abweichen. Beschränken wir uns auf die [111], [110] und [100] Orientierungen, so gibt es nur zwei Kombinationen, nämlich [111] mit [100] oder [111] mit [110], welche zu einem mit $B=0.30$ eV verträglichen Wert führen können.

Um die Aussagekraft eines Fits mit gemischten Hanteln zu erhalten, ist es nötig, die Anzahl der Fitparameter auf ein sinnvolles Minimum zu beschränken. Es besteht sonst die Gefahr einer Überinterpretation des vereinfachten Modells zweier diskreter Orientierungen. Zudem liegen die Meßdaten der Scanrichtungen, in denen der tetragonale Anteil des Kraftdipolensors und somit der zusätzliche [100] oder [110] Defekt zum Tragen kommt, mit schlechterer Statistik vor wie die des trigonalen Anteils. Da uns bei den Konzentrationen $x=0.07$ und 0.32 nur drei unabhängige Scanrichtungen, d.h. sechs unabhängige Meßgrößen, zur Verfügung stehen, können maximal sechs Fitparameter bestimmt werden. Zusätzlich zu den drei Fitparametern des Kraftdipolensors A , B und C können wir also maximal drei Korrelationsparameter bestimmen.

Welche plausiblen Annahmen können wir bezüglich der Orientierungskorrelationen machen?

Wie uns die Diskussion der Temperaturabhängigkeit der diffusen Intensität in 7.2 zeigen wird, können wir davon ausgehen, daß die Orientierungskorrelationen zu einer parallelen Ausrichtung der Hanteln führen. Für die Korrelation zwischen den [111] und [100] ([110]) Hanteln können wir dann voraussetzen, daß ihre Achsen zufällig zueinander orientiert sind.

Die Ausrichtungen der zusätzlichen [100] ([110]) Hanteln untereinander setzen wir zuerst wiederum als unkorreliert an. Dies ist unter der Voraussetzung eine plausible Annahme, daß die vom [111] Potentialminimum abweichenden Orientierungen von den stärkeren Verzerrungen der

korrelierten [111]- "Cluster" verursacht werden, die untereinander wiederum unkorreliert sind. Die leichte Deformierbarkeit des Einteilchenpotentials durch Spannungen würde diese Annahme stützen.

Aus (3.48) folgt für die gemischten Korrelationen kubisch - [111] und kubisch - [100] die Bedingung:

$$g_{VO}^{[111]}(\mathbf{q}) + g_{VO}^{[100]([110])}(\mathbf{q}) = x(1-x) \quad (7.8)$$

Unter der Annahme, daß die [111] mit den [100] ([110]) Hanteln nicht korreliert sind, gilt:

$$g_{VO}^{[111]} = x_{[111]}(1-x), \quad g_{VO}^{[100]} = x_{[100]}(1-x), \quad g_{VO}^{[110]} = x_{[110]}(1-x) \quad (7.9)$$

$x_{[111]}$ bezeichnet z.B. die Konzentration an [111] CN⁻ Hanteln.

Für die Fitparameter g_{VO} können wir damit den zulässigen Wertebereich einschränken auf:

$$0 \leq g_{VO} \leq x(1-x) \quad (7.10)$$

Unter der Annahme unkorrelierter [100] oder [110] Hanteln erhalten wir analog zu (3.46) mit (7.8) und (7.9):

$$g_O^{[100]} = x - \frac{g_{VO}^{[111]}}{(1-x)} \quad \text{für [100] Hanteln} \quad (7.11)$$

$$g_O^{[110]} = x_{[110]} = x - \frac{g_{VO}^{[111]}}{(1-x)} \quad \text{für [110] Hanteln.} \quad (7.12)$$

Das Ergebnis des Least-Squares Fits unter den Voraussetzungen (7.10) - (7.12) ist für eine Mischung aus [111] und [100] Hanteln in Tab. A4-2 a) dargestellt, für eine Mischung aus [111] und [110] Hanteln in Tab. A4-3 a).

Eine Beimischung von [100] Hanteln sowie auch von [110] ist somit in der Lage, das Vorzeichen der Asymmetrie in den radialen Scanrichtungen richtig zu beschreiben, sowie eine Übereinstimmung der Intensitäten in den Richtungen mit starken tetragonalen Anteilen zu erzielen. Auch die Übereinstimmung der Kraftdipolntensorparameter mit den Literaturwerten ist innerhalb der Fehlergrenzen gut bis zufriedenstellend (siehe Tab. 7-4).

Zur guten Übereinstimmung von B mit dem Literaturwert (7.5) ergibt sich auch das richtige Vorzeichen des kubischen Defektanteils C, wenngleich dessen Betrag deutlich zu groß ist. Dies liegt vermutlich daran, daß erstens C aufgrund der Kombination mit der "harten" elastischen Kon-

	Fitparameter, $x = 0.17$					
	A [eV]	B [eV]	C [eV]	$g_O^{[111]}$	$g_O^{[100]}$	$g_O^{[111]}$
a)	0.77	0.28	- 0.70	0.28	/	0.087
b)	0.98	0.28	- 0.70	0.28	0.04	0

Tab. 7-4: Fitparameter für CN- Hanteln mit [111] und [100] Orientierungen bei unterschiedlichen Parameterbeschränkungen

a) [100] zufallsverteilt, d.h. $g_O^{[100]} = x - g_O^{[111]} / (1 - x)$ b) [100] korreliert, d.h. $g_O^{[100]}$ frei

stanten C_{11} (C/C_{11}) nur wenig Intensität beiträgt und zweitens in allen Bestimmungsgleichungen nur gemeinsam mit A und auch B auftritt und somit mit einer wesentlich größeren Unsicherheit behaftet ist als B.

Auffallend ist, daß die tetragonale Komponente A bei der [100] Hantel positives und bei der [110] Hantel negatives Vorzeichen trägt. Dies wird dadurch erzwungen, daß die zusätzlichen Hantelorientierungen in den radialen Scanrichtungen einen antisymmetrischen Intensitätsbeitrag mit deutlich positivem Vorzeichen erzeugen müssen. Verglichen mit (7.7) ist der Betrag von A um 30% ([100]) oder um 64% ([110]) zu groß.

Aus dem Fitparameter $g_O^{[111]}$ erhalten wir mit (7.11) und (7.12) einen Wert für die Anzahl an [111] und [100] ([110]) Hanteln:

$$\text{bei zusätzlichen [100] Orientierungen: } x_{[100]} = 0.066, \quad x_{[111]} = 0.104 \quad (7.13)$$

$$\text{bei zusätzlichen [110] Orientierungen: } x_{[110]} = 0.17, \quad x_{[111]} = 0 \quad (7.14)$$

Eine Konzentration von $x_{[100]} = 0.066$ erscheint nicht unrealistisch, verglichen mit den Ergebnissen zur Orientierungsverteilung von $(\text{KBr})_{0.9}(\text{KCN})_{0.1}$ in Kapitel 5. Die Beimischung von [110] Hanteln ergibt einen unrealistischen Wert von $x_{[110]} = 0.17$ und bringt damit lediglich zum Ausdruck, daß dieses Modell unter den gemachten Voraussetzungen die Meßdaten nicht befriedigend beschreiben kann.

Lassen wir die Annahme von unkorrelierten [100] oder [110] Hanteln fallen und damit die Einschränkung (7.11) oder (7.12), so erhalten wir mit einem zusätzlichen Fitparameter $g_O^{[100]([110])}$ die in Tab. A4-2b) und Tab. A4-3b) dargestellten Ergebnisse des Least-Squares Fits. Diesesmal ist in beiden Fällen, [100] wie [110] Beimischung, $g_O^{[111]} = 0$ und damit $x_{[110],[100]} = 0.17$ und zeigt, daß die Daten mit diesem Modell nicht befriedigend beschrieben wer-

den können.

Vergleichen wir den neuen Wert von $g_O^{[100]}$ oder $g_O^{[110]}$ mit demjenigen für unkorrelierte Hantelbeimischungen so sehen wir, daß er nahe beim alten Wert von 0.066 bzw. 0.17 liegt, weswegen sich auch die anderen Fitparameter kaum geändert haben. Vor allem der trigonale Defektparameter B wie auch der [111] Korrelationsparameter $g_O^{[111]}$ sind stabil gegenüber Änderungen der Fitvoraussetzungen.

Das einzige Modell, das in Übereinstimmung mit dem Literaturwert von B (7.5) unsere Daten zufriedenstellend beschreibt, besteht somit aus teilweise parallel oder antiparallel ausgerichteten in [111] Richtung orientierten CN⁻ Hanteln mit einem bei einer Temperatur von 8K wesentlichen Anteil an unkorrelierten [100] CN⁻ Hanteln.

Die mittlere Anzahl an parallel ausgerichteten [111] CN⁻ Hanteln ergibt sich aus dem wichtigsten Fitergebnis, dem Korrelationsfaktor $g_O^{[111]}(q=0)$. Er gibt an, um wieviel die diffuse Streuung durch die Parallelausrichtung von Z [111]-Hanteln erhöht ist gegenüber derjenigen bei zufälliger Orientierung (siehe 3.51).

Für die mittlere Anzahl Z von CN⁻ Molekülen im Orientierungscluster können wir eine untere Grenze angeben, indem wir die Anzahl der [111] Hanteln gleich der Zahl der CN⁻ Moleküle setzen:

$$Z \geq 1.65 \quad (7.15)$$

Die genaue Zahl von CN⁻ Hanteln in [111] Orientierung verglichen mit denen in [100] Orientierung erhält man nur aus der Einteilchenorientierungsverteilung (siehe Kapitel 5.). Da die Strukturfaktoren für die Konzentration $x=0.17$ jedoch noch nicht bestimmt werden konnten, nehmen wir als grobe Abschätzung den aus dem Fit erhaltenen Wert für die Zahl der Hanteln in [111] Richtung $x_{[111]} = 0.104$.

Damit erhalten wir eine Abschätzung der oberen Grenze von Z zu

$$Z \leq 2.7 \quad (7.16)$$

7.1.2.2 (KBr)_{0.93}(KCN)_{0.07}

Die Resultate der Least-Squares Fits für die CN⁻-Konzentration $x=0.07$ sind in der Tab. A4-4 zusammengestellt.

Wie aus Tab. A4-4 zu ersehen ist, können sowohl [111] wie auch [110] Hanteln die gemessenen Intensitäten bei (KBr)_{0.93}(KCN)_{0.07} gut beschreiben.

Dadurch, daß für $x=0.07$ keine Messungen an Scanrichtungen durchgeführt wurden, in welche der tetragonale und kubische Anteil dominierend eingeht, können wir nicht entscheiden, ob das Vorzeichen der Asymmetrie in den radialen Scanrichtungen richtig wiedergegeben wird.

Der Vergleich der Fitparameter mit den Literaturwerten für B und C zeigt wieder, daß der [110] Defekt ausscheidet (siehe Tab. 7-5).

Defektorientierung	Fitparameter, $x = 0.07$			
	A [eV]	B [eV]	C [eV]	$g_O^{[111]}$
[111]	/	0.29	-0.55	0.077
[110]	0.49	0.53	+0.42	0.152

Tab. 7-5: Fitparameter für reine [111] sowie reine [110] CN⁻-Hanteln

Die Fitergebnisse für eine Mischung aus [111] und [100] ([110]) Orientierungen sind identisch zu denen für reine [111] Hanteln, d.h. $g_O^{[100]} = g_{VO}^{[100]} = 0$

Unter denselben Annahmen wie bei der vorhergehenden Konzentration wurden Fits für eine Mischung aus [111] und [100] ([110]) Hanteln durchgeführt. Die Fitergebnisse sind identisch zu denjenigen für reine [111] Hanteln, d.h. es ergab sich entweder ein Wert von $g_O^{[100]} = g_{VO}^{[100]} = 0$ oder $g_O^{[100]} = g_{VO}^{[100]} = 0$. Dies liegt daran, daß für die Scanrichtungen, in die der tetragonale Anteil dominierend eingeht, keine Meßergebnisse vorliegen. Da jedoch wie in Kapitel 5. gezeigt wurde, auch bei $x=0.1$ deutliche [100] Orientierungsanteile bei 10K gefunden wurden, wird vermutlich auch bei $x=0.07$ ein Teil der Hanteln in [100] Richtung orientiert sein, wodurch sich z.B. der Wert von C aufgrund des zusätzlichen tetragonalen Anteils verringern dürfte.

Für die Zahl an parallel ausgerichteten [111] Hanteln können wir nur eine untere Grenze angeben von

$$Z \geq 1.1$$

$$(7.17)$$

7.1.2.3 (KBr)_{0.68}(KCN)_{0.32}

Tab. A4-5 zeigt den Vergleich der Meß- und Fitergebnisse des Kristalls mit $x=0.32$ CN-Anteil für das Modell der [111] und [110] Hantel. Der R_w -Faktor für die reine [110] Hantel ist wesentlich besser als für die reine [111] Hantel. Dies liegt jedoch wie bei $x=0.17$ wieder nur am Vorzeichen der antisymmetrischen Intensität am (400) Reflex in radialer Richtung. Der trigonale Defektanteil B wird durch die [111] Hantel mit einer Abweichung von -25% gegenüber dem Wert für $x=0.17$ besser beschrieben als von der [110] Hantel mit einer Abweichung von + 50%.

$$B_{[111]} = 0.21 \text{ eV}, \quad B_{[110]} = 0.42 \text{ eV}, \quad C_{[111]} = -1.50 \text{ eV}, \quad C_{[110]} = -1.39 \text{ eV}$$

Aus der Mischung von [111] mit [100] Hanteln folgt ein deutlich verbesserter R_w -Faktor mit Parametern für P_{ij} , die insgesamt besser mit den Literaturwerten übereinstimmen (siehe Tab. 7-6 sowie Tab. A4-6).

	Fitparameter, $x = 0.32$					
	A [eV]	B [eV]	C [eV]	$g_O^{[111]}$	$g_O^{[100]}$	$g_{VO}^{[111]}$
a)	0.48	0.23	- 1.32	0.88	/	0

Tab. 7-6: Fitparameter für CN-Hanteln mit [111] und [100] Orientierungen bei unterschiedlichen Parameterbeschränkungen

a) [100] zufallsverteilt, d.h. $g_O^{[100]} = x - g_{VO}^{[111]}/(1-x)$.

Aus dem zu hohen Wert von $x_{[100]} = 0.32$ können wir folgern, daß die absoluten Werte von A und C wenig verlässlich sind. Ohne die Nebenbedingung (7.11) oder (7.12) für unkorrelierte [100] ([110]) Hanteln konnte kein Minimum der Fehlerquadratsumme gefunden werden.

Offensichtlich benötigen wir, um den tetragonalen und den kubischen Anteil des Kraftdipolentors genau zu bestimmen, wesentlich mehr experimentelle Daten über einen größeren Q-Bereich verteilt. Weiterhin wäre vor allem bei hohen CN-Konzentrationen eine Bestimmung der Strukturfaktoren zur Ermittlung der Einteilchen-Orientierungsverteilung sehr hilfreich um den relativen Anteil der Hanteln in den jeweiligen Orientierungen verlässlich genau zu kennen.

Die größere Unsicherheit im tetragonalen Intensitätsanteil macht sich auch bei der trigonalen Komponente bemerkbar, da die Fitergebnisse für B und g_2 mit und ohne [100] Hantel nicht mehr so gut übereinstimmen wie bei den kleineren Konzentrationen. Da die Meßwerte jedoch nicht

ohne [100] Anteil interpretiert werden können, wie die umfangreicheren Meßdaten bei $x=0.17$ gezeigt haben, favorisieren wir den Wert für $g_O^{[100]}$ aus Tab. 7-6. Die Anzahl Z an parallel ausgerichteten [111] Hanteln, die sich ergibt, wenn alle CN^- Moleküle als [111] Hanteln betrachtet werden, ist sicher wieder nur eine Abschätzung nach unten

$$Z \geq 2.75 \quad (7.18)$$

Die Tendenz, daß mit zunehmender Konzentration im Glaszustand immer mehr Hanteln in [100] Orientierung drehen, wird durch die Untersuchungen des Strukturfaktors von Loidl et al. (1988) an $(KBr)_{0.5}(KCN)_{0.5}$ bestätigt.

In Abb. 7-11 wurde die Konzentrationsabhängigkeit des unteren Limits von Z , der Anzahl an parallelen (antiparallelen) [111] Hanteln im Orientierungscluster, zusammengefaßt.

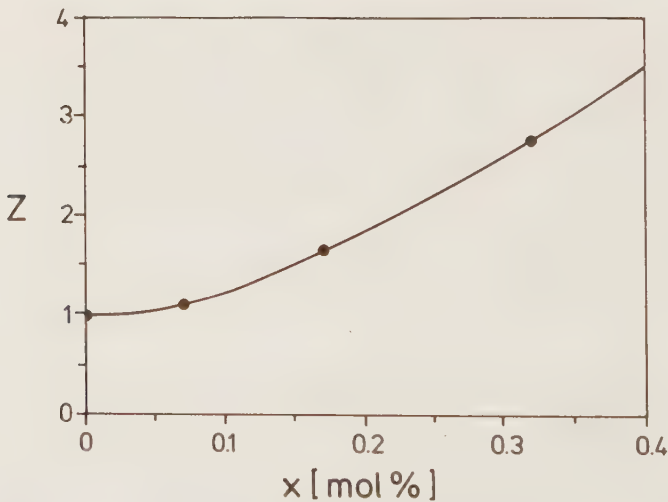


Abb. 7-11: Konzentrationsabhängigkeit der Anzahl an parallel (antiparallel) ausgerichteten [111] CN^- Hanteln unter der Annahme, daß alle CN^- Moleküle in [111] Richtung orientiert sind.

7.1.2.4 Abweichungen von der q-Abhängigkeit der Kontinuumsnäherung

In der q-Abhängigkeit der Fouriertransformierten der Orientierungs-Paarkorrelationsfunktion $g_O^{[111]}$ ist Information über die Ausdehnung des korrelierten Bereiches sowie die Wechselwirkung der CN-Moleküle enthalten.

Streng genommen ist unsere Auswertung der Huang diffusen Streuung auch für den Einzeldefekt nur in dem q-Bereich gültig, in dem die Kontinuumsnäherung erfüllt ist. Der von uns ermittelte Korrelationsfaktor $g_O^{[111]}$ ist nur für $q \rightarrow 0$ gültig. Bei größeren q-Werten macht sich die Krümmung der Phononendispersion in einer geänderten q-Abhängigkeit der diffusen Streuintensität bemerkbar (Fenzl 1983).

Die q-Abhängigkeit von $g(q)$ kann man folglich nur dann ohne Berücksichtigung der Gittergreensfunktion ermitteln, wenn z.B. wie bei den Bestrahlungsdefekten in Al(Zn) (Rauch 1987) $g(q)$ schon im q-Bereich des Kontinuumslimites von 1 abweicht (Al(Zn): $g(q) > 1$ bei $\xi < 0.03$). Falls sich die Variation von $g(q)$ über einen ausgedehnten q-Bereich erstreckt, sind Gitterstatikrechnungen unerlässlich.

Die von Fenzl vorgestellten Gitterstatikrechnungen zum Nb(H) System zeigen, daß beim symmetrischen Anteil I_{sym} die q-Abhängigkeit bei größeren q deutlich schwächer wird als q^{-2} , beim antisymmetrischen stärker als q^{-1} .

Wir beobachten jedoch bei größeren q einen stärkeren Abfall von I_{sym} als q^{-2} (siehe Abb. 7-2). Bei I_{as} ist der stärkere Abfall mit größeren q noch weit ausgeprägter als bei den Gitterstatikrechnungen. Sowohl bei I_{sym} als auch bei I_{as} kann dieses abweichende q-Verhalten durch eine von q abhängige Fouriertransformierte der Orientierungs-Paarkorrelationsfunktion erklärt werden.

Ein Hinweis auf eine vorhandene q-Abhängigkeit von $g(q)$ kann auch der Vergleich der antisymmetrischen Intensitäten der drei Konzentrationen in Abb. 7-12 liefern.

Der "Knickpunkt" ξ_0 , an dem die Steigung der Geraden durch die Meßpunkte vom Wert -1 in einen steileren Abfall übergeht, verschiebt sich mit zunehmender Konzentration zu kleineren Werten. Dies kann durch einen Clusterradius erklärt werden, der mit der Konzentration zunimmt.

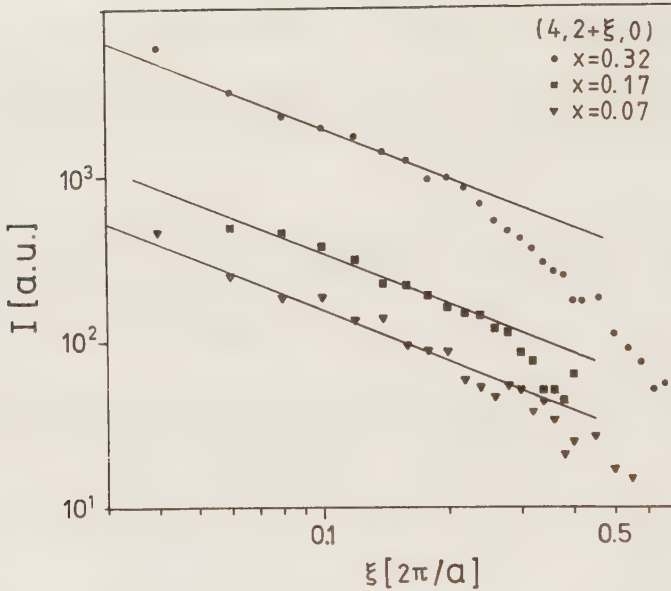


Abb. 7-12: Vergleich von $I_{as}(\xi)$ für $x=0.32, 0.17, 0.07$

7.2 Temperaturabhängigkeit der diffusen Streuung

Bei tiefen Temperaturen sind die Orientierungen der $CN^{\cdot-}$ Defekte aufgrund der dominierenden elastischen Wechselwirkung in einem glasähnlichen Zustand "eingefroren". Bei hohen Temperaturen, wie z.B. in reinem KCN, zeigen die $CN^{\cdot-}$ Moleküle bei 300K Relaxationsfrequenzen von $6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (siehe Kapitel 2.), die über der Maximalfrequenz der optischen Phononen $\nu_{LO}^{\max} = 5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ liegen.

Diese zwei charakteristischen Bereiche der Defektdynamik, stark verlangsamte elastische Relaxation im Orientierungsglas und nahezu freie Reorientierung in der Hochtemperaturphase, sollten sich auch in der diffusen Streuung bemerkbar machen.

Wir erwarten, daß sich im Glaszustand die Orientierungskorrelationen mit zunehmender Temperatur auflösen. Die dadurch bedingte Änderung der Verzerrungsfelder kann über eine Modifi-

kation des effektiven Einteilchenpotentials eine geänderte Orientierungsverteilung der CN^- Hanteln hervorrufen. Die bei Raumtemperatur deutlich oberhalb der Frequenz aller relevanter Gitterschwingungen liegende CN^- Reorientierungsfrequenz läßt weiterhin vermuten, daß sich bei hohen Temperaturen das langreichweitige Verzerrungsfeld der Hantel aufgrund der schwachen Ankopplung an das Gitter nicht mehr ausbilden kann.

7.2.1 Meßergebnisse und erste Diskussion

Um die diffuse Streuintensität auch bei hohen Temperaturen, bei denen sie auf einen Bruchteil ihrer Intensität bei 8K abgenommen hat, mit ausreichender Statistik zu bestimmen, beschränkten wir uns im wesentlichen auf eine ausgewählte Streugeometrie, bei den Kristallen mit $x=0.07$ und 0.32 auf $Q=(4, 2+\xi, 0)$ sowie bei $x=0.17$ auf $Q=(2+\xi, 2, 0)$. Die Temperaturabhängigkeit des tetragonalen Anteils der diffusen Streuung wurde in radialer Richtung am (400) Reflex gemessen, jedoch in Anbetracht der schwachen Intensität nur bei der hochkonzentrierten Probe.

In Abb. 7-13 ist für verschiedene Temperaturen die symmetrisierte diffuse Intensität doppeltlogarithmisch gegen ξ aufgetragen, in Abb. 7-14 die antisymmetrisierte.

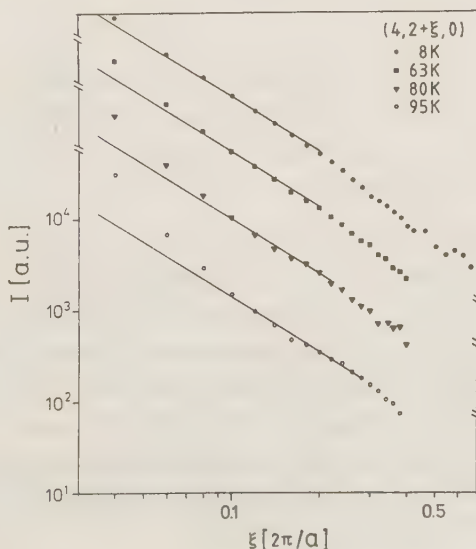


Abb.7-13: $I_{\text{sym}}(\xi)$ von $(\text{KBr})_{0.68}(\text{KCN})_{0.32}$ bei verschiedenen Temperaturen

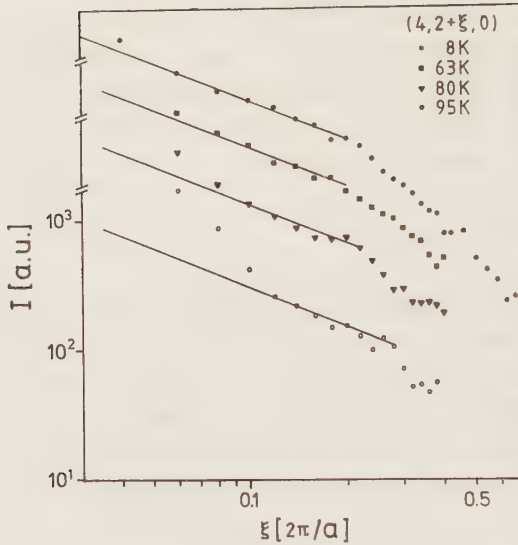


Abb. 7-14: $I_{\text{as}}(\xi)$ von $(\text{KBr})_{0.68}(\text{KCN})_{0.32}$ bei verschiedenen Temperaturen

Im gesamten Temperaturbereich wird Huang diffuse Streuung beobachtet mit dem charakteristischen ξ^{-2} und ξ^{-1} Verlauf. Die Abweichung von ξ^{-2} oder ξ^{-1} bei kleinen q wird mit zunehmender Temperatur immer stärker und ist auf inelastische Streubeiträge durch Phononen zurückzuführen, wie durch Energiescans nachgewiesen wurde.

Mit Abnahme der Temperatur wächst die HDS stark an. Wir können daraus folgern, daß, falls die Orientierungen der Defekte korreliert sind, sich diese Korrelation in einer Parallelausrichtung der CN^- Hanteln ausdrückt (siehe 3.2.1). Die Anordnung von Hanteln in einer "T"-Konfiguration, bei der, wenn die Hanteln auf eine Ebene projiziert werden, die Hantelachsen in spitzem Winkel zueinander stehen, hätte eine Abnahme der Huangstreuung mit zunehmender Korrelation und ein Anwachsen von Nahordnungsstreuung am Rand der Brillouinzone zur Folge. Eine Zunahme diffuser Streuung, die bei $q \neq 0$ zentriert ist, wurde jedoch nie beobachtet. Die Auswertung der 8 K Daten zeigte deutlich, daß die diffuse Intensität durch die Orientierungskorrelationen gegenüber derjenigen von Einzeldefekten erhöht ist.

Aus Abb. 7-13 und deutlicher noch aus Abb. 7-14 erkennen wir auch, daß sich der q -Bereich, in

dem wir den ξ^{-2} Verlauf von I_{sym} und den ξ^{-1} Verlauf von I_{as} beobachten, mit zunehmender Temperatur zu größeren q -Werten hin ausdehnt. Wie schon bei der Konzentrationsabhängigkeit von q_0 (Abb. 7-12) kann dies durch einen mit der Temperatur abnehmenden Clusterradius erklärt werden.

Allein die Tatsache, daß die diffuse Streuung in radialer Richtung am (400) Reflex temperaturabhängig ist, wie aus Abb. 7-15 zu entnehmen ist, ist ein zwingendes Indiz für das Vorliegen von aus [111] Richtungen abweichenden CN^- Hanteln: Die diffuse Intensität in dieser q -Richtung wird durch den kubischen und tetragonalen Anteil von P_{ij} bestimmt. Da der kubische Beitrag zur HDS von räumlich zufällig verteilten, nicht diffundierenden Defekten temperaturunabhängig ist, schließen wir daraus, daß für den mit zunehmender Temperatur abnehmenden tetragonalen Beitrag nur aus der [111] Orientierung ausgelenkte Defekte, z.B. [100] orientierte, verantwortlich sind.

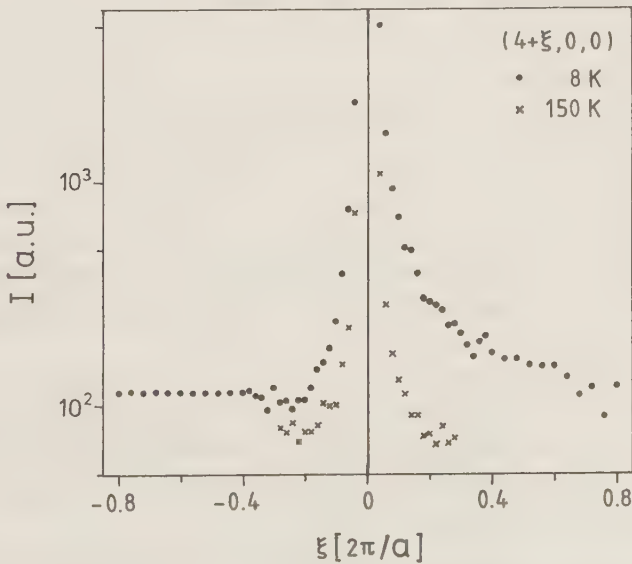


Abb. 7-15: Diffuse Streuintensität am (400) Reflex in [100] Richtung ($x=0.32$) bei Temperaturen von 8K und 150K.

7.2.2 Temperaturabhängigkeit der Orientierungskorrelationen und des Kraftdipol-tensors

Die Extraktion des Temperaturverhaltens der für den Defekt relevanten Größen $g_d(q \rightarrow 0)$ und P_{ij} stellt sich bei den Alkalihalogenid-zyanid Mischkristallsystemen als besonders schwierig heraus. Insbesondere sind die für die Auswertung benötigten Größen wie elastische Konstanten und Strukturfaktor temperaturabhängig. Da diese für die von uns untersuchten Konzentrationen noch nicht bestimmt wurden, beschränken wir uns deshalb im wesentlichen auf qualitative Zusammenhänge.

In Kapitel 5 wurde gezeigt, daß die CN^- Moleküle die Tendenz haben, mit Abnahme der Temperatur und zunehmender Wechselwirkung sich teilweise von $[111]$ in $[100]$ Orientierungen zu begeben. Die dadurch verursachte Temperaturabhängigkeit des Strukturfaktors wird sicherlich durch den Debye-Waller Faktor dominiert. Bei den im folgenden Teil jedoch hauptsächlich diskutierten Verhältnissen zwischen symmetrisierten und antisymmetrisierten Intensitäten fallen diese Faktoren im wesentlichen heraus. Die Strukturfaktoren des (420) und (400) Reflexes unterscheiden sich auch kaum.

In Abb. 7-16 vergleichen wir den Temperaturverlauf der diffusen Intensität von $(KBr)_{0,68}(KCN)_{0,32}$ bei $(4, 2+\xi, 0)$, die fast ausschließlich durch den trigonalen Anteil der Verschiebungsfelder bestimmt wird, mit derjenigen bei $(4+\xi, 0, 0)$, die dem tetragonalen Anteil entspricht. Die symmetrisierten und antisymmetrisierten Intensitäten der beiden Scanrichtungen wurden dabei in geeigneter Weise skaliert. Der temperaturunabhängige, kubische Intensitätsanteil wurde von $\tilde{I}_{sym}(4+\xi, 0, 0)$ subtrahiert, wobei für $C = -0.28$ eV angenommen wurde. Der kubische Anteil in $(4, 2+\xi, 0)$ Richtung ist verschwindend klein.

Man sieht deutlich, daß der Temperaturverlauf von $\tilde{I}_{sym}$ und $\tilde{I}_{as}$ in $(4, 2+\xi, 0)$ Richtung nahezu identisch ist. Auch $\tilde{I}_{sym}$ in $(4+\xi, 0, 0)$ Richtung folgt innerhalb des experimentellen Fehlers zumindest bis 63 K demselben Verlauf. Nur $\tilde{I}_{as}$ in $(4+\xi, 0, 0)$ Richtung weist leichte systematische Abweichungen auf, die außerhalb des experimentellen Fehlers liegen. Vor allem bei 150 K liegen $\tilde{I}_{sym}$ und $\tilde{I}_{as}$ bei $(4+\xi, 0, 0)$ weit auseinander.

Aus den bis 63 K nahezu übereinstimmenden Temperaturverläufen schließen wir, daß die Abnahme der diffusen Intensität in diesem Temperaturbereich auf $g_O(q)$, der Fouriertransformierten der Orientierungs-Paarkorrelationsfunktion, zurückzuführen ist.

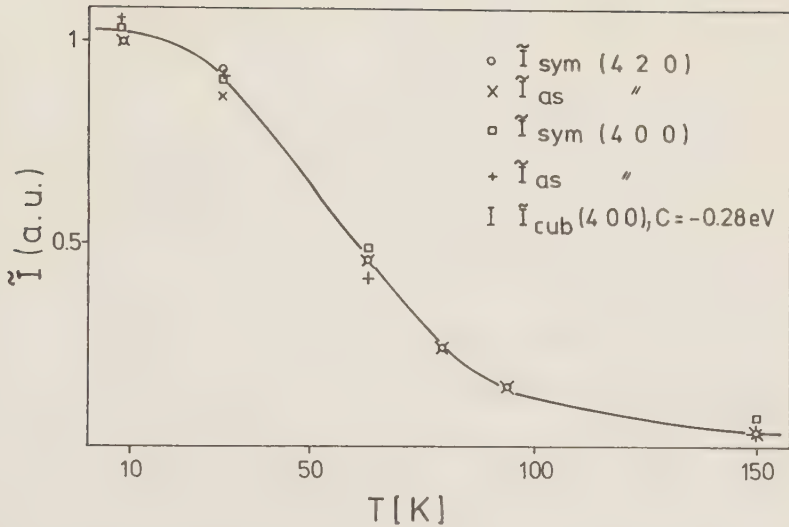


Abb. 7-16: Temperaturabhängigkeit von $\tilde{I}_{\text{sym}} = I_{\text{sym}} \cdot q^2$ und $\tilde{I}_{\text{as}} = I_{\text{as}} \cdot q$ in $(4, 2 + \xi, 0, 0)$ und $(4 + \xi, 0, 0)$ Richtung. Die unterschiedlichen Intensitäten wurden zum Vergleich aufeinander skaliert ($x=0.32$).

In vereinfachter Darstellung folgt dies aus (3.100) und (3.98):

Scanrichtung I: $\mathbf{Q} = (4 + \xi, 0, 0)$

$$I_{\text{sym}} \sim x(1-x) \frac{C^2}{C_{11}^2} + g_3 \cdot 2 \frac{A^2}{C_{11}^2} \quad (7.19)$$

$$I_{\text{as}} \sim \underbrace{-x(1-x) \bar{F}_1^D \cdot \frac{C}{C_{11}}}_{>0} - \underbrace{g_{VO}^2 \bar{F}_{21}^D \cdot \frac{C}{C_{11}}}_{>0} - \underbrace{g_3 \bar{F}_3^D \cdot \frac{A}{C_{11}}}_{<0} - \underbrace{g_{VO}^3 \bar{F}_{31}^D \cdot \frac{C}{C_{11}}}_{>0} \quad (7.20)$$

Scanrichtung II: $\mathbf{Q} = (4, 2 + \xi, 0)$

$$I_{sym} \sim x(1-x) \frac{C^2}{C_{11}^2} + g_2 \cdot 4 \frac{B^2}{C_{44}^2} + g_3 \cdot 2 \frac{A^2}{C_{11}^2} \quad (7.21)$$

$$I_{as} \sim x(1-x) \tilde{F}_1^D \cdot \frac{C}{C_{11}} + g_2 \tilde{F}_2^D \cdot \frac{B}{C_{44}} + g_{VO}^2 \tilde{F}_{21}^D \cdot \frac{C}{C_{11}} + \\ g_3 \tilde{F}_3^D \cdot \frac{A}{C_{11}} + g_{VO}^3 \tilde{F}_{31}^D \cdot \frac{C}{C_{11}} \quad (7.22)$$

Betrachten wir zuerst den einfachsten Fall:

1. Alle Defekte sind in $[111]$ Richtung orientiert, d.h. $g_3 = g_{VO}^3 \equiv 0$.

Dazu diskutieren wir die Konsequenzen der Glg. (7.21) und (7.22):

Die Temperaturabhängigkeit von C_{11} kann im Vergleich zu der von C_{44} vernachlässigt werden. Zudem ist der Beitrag des kubischen Terms zu I_{sym} und I_{as} bei einem Intensitätsverhältnis von 10^{-3} verschwindend gering. Auch der Mischterm kubisch-trigonal trägt zu I_{as} nur im Verhältnis $< 3 \cdot 10^{-2}$ bei und kann in Scanrichtung II auch vernachlässigt werden.

Da in Scanrichtung II bis ca. 95 K gilt

$$I_{sym}(T) \sim I_{as}(T)$$

folgt aus (7.21) und (7.22)

$$I_{sym}(T) \sim I_{as}(T) \sim g_2(T) \quad (7.23)$$

sowie
$$\frac{B}{C_{44}} = \text{const.} \quad (7.24)$$

In Abb. 7-17 ist das Verhältnis I_{sym}/I_{as} im Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit von C_{44} ($x = 0.5$) dargestellt.

Aus dem Phasendiagramm von Knorr et al. (Abb. 2-1) können wir für $x = 0.32$ ein Minimum für C_{44} von $T_f \approx 80$ K entnehmen, d.h. für die Konzentration $x = 0.32$ müssen wir uns den Temperaturverlauf von C_{44} in Abb. 7-17 etwas gestaucht und um 20 K zu tieferen Temperaturen verschoben vorstellen. Bis ungefähr 95 K gilt $I_{sym}/I_{as} = \text{const.}$ und damit auch (7.24). Aus Abb. 7-17 sowie Glg. (7.24) wird deutlich, daß somit bis 95 K die trigonale Komponente des Kraftdipolentensors B dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigt wie C_{44} .

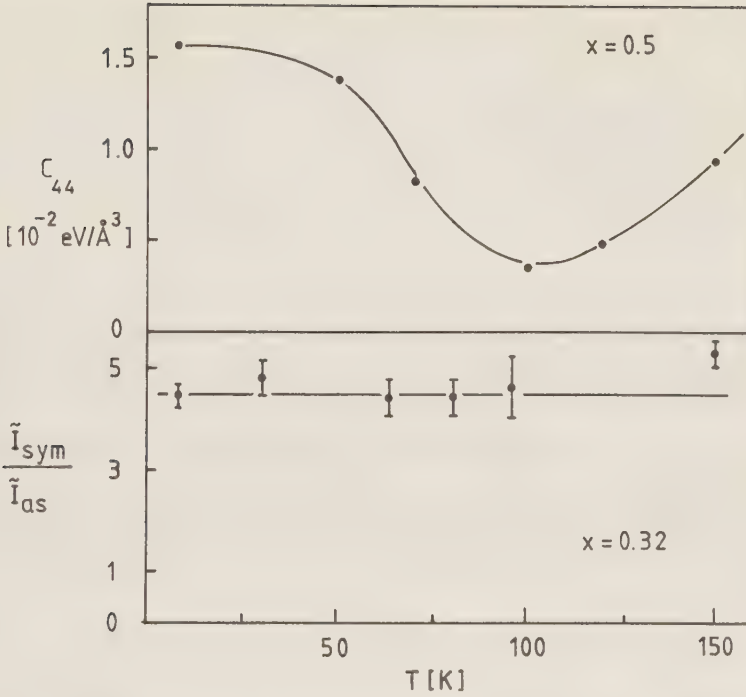


Abb. 7 - 17: Verhältnis $\tilde{I}_{\text{sym}}/\tilde{I}_{\text{as}}$ in Scanrichtung $(4,2 + \xi, 0)$ für $x = 0.32$ (unterer Graph) im Vergleich mit $C_{44}(T)$ für $x = 0.5$ (oberer Graph); die Gerade entspricht $\tilde{I}_{\text{sym}}/\tilde{I}_{\text{as}} = \text{const.}$

In der folgenden Betrachtung berücksichtigen wir die zusätzlichen $[100]$ Orientierungen:

2. $[111] + [100]$ Hanteln: $g_3 = g_O^{[100]} = x_{[100]}$; $g_{VO}^3 = x_{[100]}(1 - x)$

Da die Temperaturabhängigkeit von $\tilde{I}_{\text{sym}}$ und $\tilde{I}_{\text{as}}$ in Scanrichtung I und II bis 63 K nahezu gleich ist, folgt aus (7.19) und (7.20)

$$\tilde{I}_{\text{sym}}(T) \sim \tilde{I}_{\text{as}}(T) \sim g_3(T), \quad T < 63\text{K} \quad (7.25)$$

sowie

$$\frac{A}{C_{11}} = \text{const.} \quad T < 63\text{K} \quad (7.26)$$

Die kubischen Terme und die Mischterme in (7.19) und (7.20) sind für $T < 63 \text{ K}$ vernachlässigbar klein.

Aus (7.21) und (7.22) erhält man wieder:

$$I_{\text{sym}}(T) \sim I_{\text{as}}(T) \sim g_2(T), \quad T < 63 \text{ K}$$

sowie
$$\frac{B}{C_{44}} = \text{const.}$$

In Abb. 7-17 und Abb. 7-18 erkennt man deutlich, daß unsere Voraussetzung $I_{\text{sym}}/I_{\text{as}} = \text{const.}$ für Scanrichtung II ab ungefähr $T \approx 95 \text{ K}$ und in Scanrichtung I ab $T \approx 63 \text{ K}$ nicht mehr erfüllt ist.

Die Zunahme von $I_{\text{sym}}/I_{\text{as}}$ mit steigender Temperatur in Scanrichtung I läßt sich einfach erklären: Nehmen wir an, die bei 8 K nachgewiesenen, aus $[111]$ Orientierung abweichenden Hanteln gehen mit Zunahme der Temperatur und Abnahme der Gitterverzerrungen wieder in $[111]$ Orientierungen über, dann nimmt in (7.20) g_3 ab und g_0^2 zu. Da der zweite und dritte Summand in

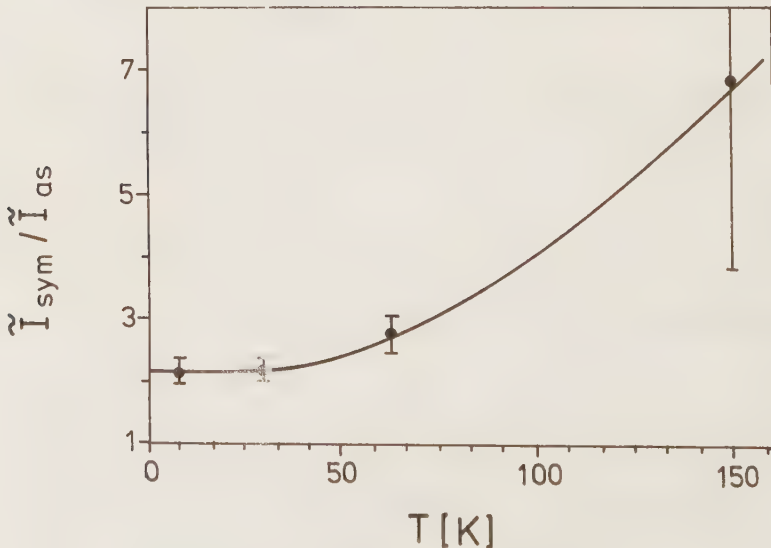


Abb. 7-18 Verhältnis $I_{\text{sym}}/I_{\text{as}}$ in Scanrichtung $(4 + \xi, 0, 0)$ für $x = 0.32$

(7.20) entgegengesetztes Vorzeichen haben, nimmt I_{as} stärker ab als I_{sym} und damit I_{sym}/I_{as} zu. Reine, kontrahierende [111] Hanteln hätten sogar einen Vorzeichenwechsel von I_{as} zur Folge. Der gleiche Effekt würde auch in Scanrichtung II ein Anwachsen von I_{sym}/I_{as} verursachen.

Um quantitative Aussagen treffen zu können, ist unbedingt die Kenntnis der Einteilchen-Orientierungsverteilung sowie eine genauere Bestimmung der tetragonalen Komponenten des Verzerrungsfeldes und der Korrelationen erforderlich.

Die Temperaturabhängigkeit von I_{sym}/I_{as} in $(4, 2 + \xi, 0)$ Richtung ist für den $(KBr)_{0.93}(KCN)_{0.07}$ Kristall in Abb. 7-19 dargestellt. Bis ungefähr 36 K ist I_{sym}/I_{as} innerhalb des experimentellen Fehlers nahezu konstant, um bei höheren Temperaturen abzunehmen. Wir schließen daraus, daß wieder ein Temperaturbereich vorliegt, in dem die Temperaturabhängigkeit der diffusen Streuintensität durch $g_d(T)$ bestimmt wird und die von B durch $C_{44}(T)$.

Aus qualitativen Argumenten allein läßt sich nicht beurteilen, ob das Kraftdipoltenor-Element B bei weiterer Erhöhung der Temperatur weiter abnimmt. Die Abweichungen von der horizontalen Geraden in Abb. 7-19 sind statistisch noch zu wenig signifikant.

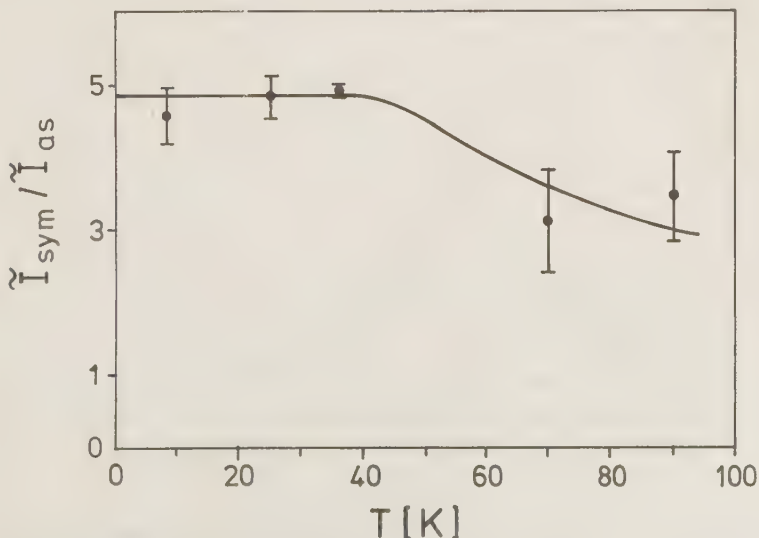


Abb. 7-19: Verhältnis I_{sym}/I_{as} in Scanrichtung $(4, 2 + \xi, 0)$ für $x = 0.07$.

Als quantitatives Argument für eine weitere Abnahme von B und damit der Scherverzerrungen, können wir die auf Absolutintensitäten umgerechneten diffusen Intensitäten heranziehen.

Abb. 7-20 zeigt die diffuse Streuintensität normiert auf die Intensität zufallsorientierter [111] Einzeldefekte für die drei Konzentrationen $x = 0.07, 0.17$ und 0.32 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Daten für $x = 0.07$ und 0.32 wurden bei $Q = (4, 2.16, 0)$ gemessen, die für $x = 0.17$ bei $Q = (2.08, 2, 0)$.

Die gestrichelte Gerade kennzeichnet die diffuse Intensität bei 10 K, die man erwarten würde, falls alle CN^- Hanteln in [111] Richtung orientiert sind. Die strichpunktiierten Linien entsprechen, falls B konstant bleibt, der bei 300 K zu erwartenden Intensität. Dabei wurden die geänderten elastischen Konstanten aus Literaturdaten entnommen (siehe Kapitel 6.) und der Strukturfaktor (inklusive Debye-Waller Faktor) aus Tab. 5-1 verwendet, jedoch dasselbe B wie bei 10 K. Die Ordinate entspricht $Z_{\min}$, der minimalen Anzahl an parallel ausgerichteten [111] Hanteln.

Vergessen wir kurz die aus [111] Richtung abweichenden CN^- Hanteln, so folgt aus Abb. 7-20, daß mindestens oberhalb der Temperatur, die durch die strichpunktiierten Linien gekennzeichnet

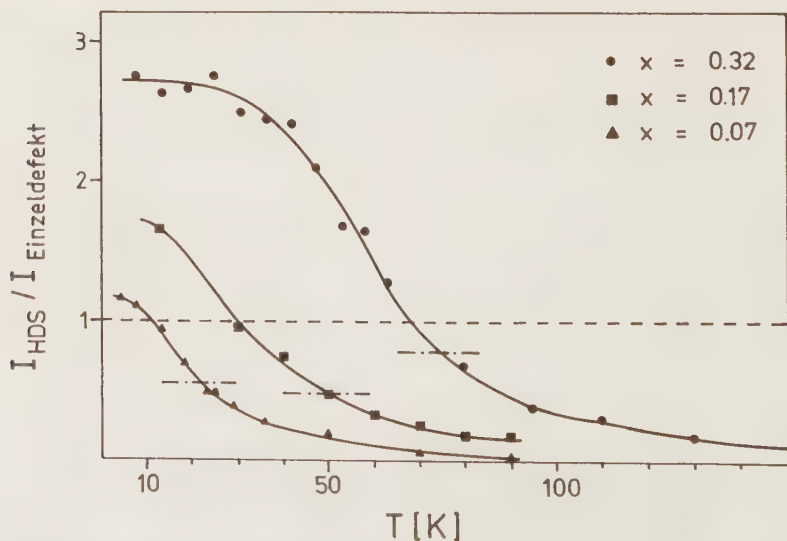


Abb. 7-20: Diffuse Streuintensität normiert auf die Intensität zufallsorientierter [111] Einzeldefekte; die durchgezogene Gerade (---) entspricht der Intensität von [111] Einzeldefekten bei 10 K, die strichpunktiierten Linien (-.-.-) derjenigen bei $T = 300$ K.

wird, die experimentell beobachtete diffuse Streuintensität kleiner ist als diejenige von [111] Einzeldefekten. Berücksichtigen wir nun, daß eine gewisse Anzahl CN⁻ Hanteln auch bei Raumtemperatur [100] Richtungen bevorzugen, so verschiebt sich diese Temperatur nur prozentual zum Anteil der [100] Hanteln zu höheren Temperaturen, da die [100] Hanteln nur wenig zur diffusen Intensität in (4, 2 + ξ , 0) Richtung beitragen. Aus der Abnahme der diffusen Intensität unter diejenige von Einzeldefekten bei hohen Temperaturen schließen wir deshalb, daß der trigonale Anteil des Kraftdipoltensors B und damit der Scheranteil des Verzerrungsfeldes der einzelnen CN⁻ Hantel abnimmt.

In Kapitel 9 diskutieren wir alle Konsequenzen, die sich aus der Temperaturabhängigkeit von $g_d(q)$ und B ergeben und vergleichen sie mit den bisherigen in der Literatur verwendeten Modellen.

Um die Vorhersagen der Theorie zur Temperaturabhängigkeit der diffusen Verzerrungsstreuung testen zu können, tragen wir die diffuse Intensität der Konzentration $x=0.07$ und 0.32 in Abb. 7-21 und 7-22 doppeltlogarithmisch gegen die Temperatur auf.

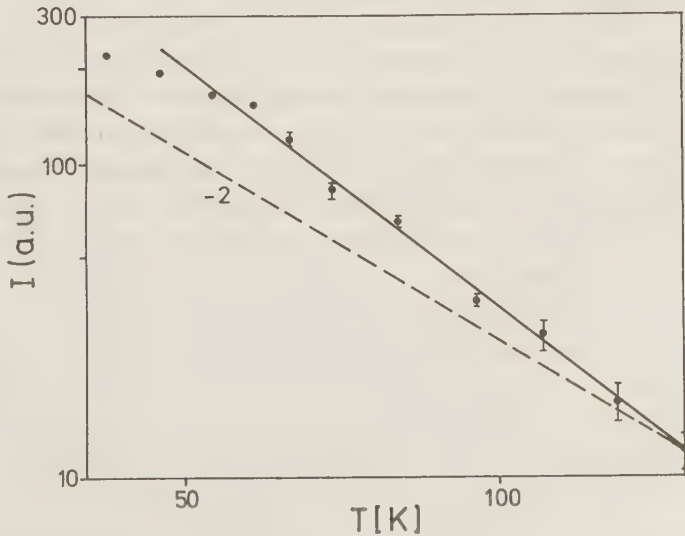


Abb. 7-21: Temperaturabhängigkeit von I_{dif} in doppeltlogarithmischer Auftragung für $(\text{KBr})_{0.68}(\text{KCN})_{0.32}$ bei $Q = (4, 2.16, 0)$

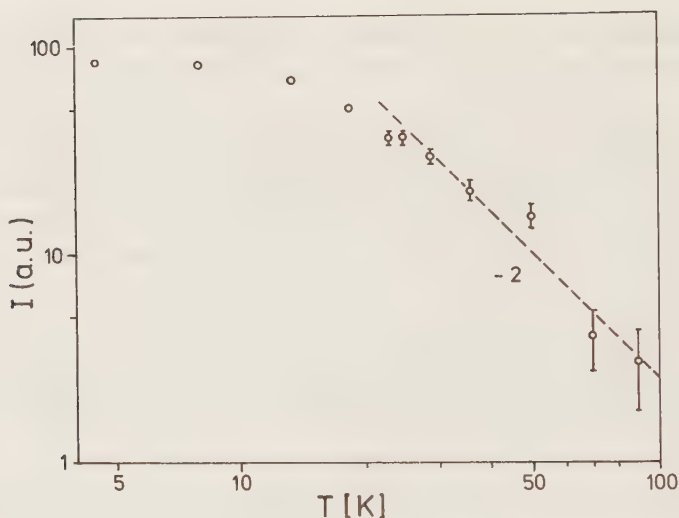


Abb. 7-22: Temperaturabhängigkeit von I_{dif} in doppeltlogarithmischer Auftragung für $(\text{KBr})_{0.93}((\text{KCN})_{0.07})$ bei $\mathbf{Q} = (4, 2.16, 0)$

Die Messpunkte liegen für $x=0.32$ bis ungefähr 53K auf einer Geraden mit Steigung -2.6 während sie bei $x=0.07$ im Rahmen der statistischen Fehler bis ungefähr $T=25$ K durch eine Gerade mit Steigung -2 angenähert werden können. Der in der Temperaturabhängigkeit noch enthaltene Debye-Waller Faktor ist nicht bekannt. Wie in Kapitel 5. jedoch gezeigt wurde, ist bei der Konzentration von $x=0.1$ die Änderung von $e^{-2(M+L)}$ im Temperaturbereich zwischen 10K und 90K nur schwach, da sich die Abnahme des thermischen und die Zunahme des statischen Debye-Waller Faktors nahezu ausgleichen.

8. Ergebnisse zur quasielastischen diffusen Streuung

Wie wir in Kapitel 3.3.3 unter dem Stichwort quasielastische Verbreiterung der kohärenten diffusen Streuung schon diskutiert haben, erwarten wir, falls die Defekte so rasch reorientieren, daß die Scherverzerrungen abnehmen, eine nachweisbare Verbreiterung der Energieverteilung der kohärenten diffusen Intensität. Ein experimenteller Nachweis wäre zum Einen eine weitere Stütze unserer Modellvorstellungen zur Interpretation der quasistatischen Meßergebnisse und zum Anderen erhielte man wichtige Aufschlüsse über die Defekt-Gitter Wechselwirkung und den Zerfall der Orientierungskorrelationen, die nur die quasielastische kohärente diffuse Streuung liefern kann.

8.1. Experimentelle Durchführung

Die Energieverteilung der kohärenten diffusen Streuung wurde am (220) Reflex in der [001] Ebene des reziproken Gitters eines $(\text{KBr})_{0.83}(\text{KCN})_{0.17}$ Einkristalls bestimmt. Die Messungen erfolgten am D10 mit den Instrumentenparametern N° 2, 3 und 4 (Tab. 4-1). Daß diese inelastischen Messungen am TAS D10 durchgeführt wurden, hat mehrere Gründe.

Zum Einen kann zur Zeit eine Energieauflösung $\Delta\omega < 0.08 \text{ meV}$ bei gleichzeitig guter q-Auflösung nur mit einem konventionellen Dreiachsspektrometer erreicht werden. Zum anderen ist die Brillouinzone des (220) Braggreflexes bei einer Wellenlänge von $4.05 \text{ \AA}$, die Voraussetzung für die gute Energieauflösung ist, nur dank des großen Streuwinkelbereichs des D10 von $2\Theta < 153^\circ$ zu erreichen. In niedriger indizierten Zonen kann die diffuse Streuung, die von den Scherverzerrungen verursacht wird, nicht ohne Kontamination durch Braggstreuung bestimmt werden (siehe 4.2.4), welche die Energieverteilung gänzlich verfälschen würde.

Der Umstand, daß eine gute Energieauflösung nur durch sehr gute Kollimation des einfallenden und gestreuten Neutronenstrahls zu erreichen ist, erweist sich als Nachteil der TAS, da man dadurch viel Intensität verliert. Eine Ergänzung oder eventuell sogar Alternative zu dem TAS bei der Bearbeitung von Problemen, die eine Energieauflösung $\Delta\omega < 0.08 \text{ meV}$ erfordern, sind die Rückstreuungsspektrometer. Ihr Nachteil ist im allgemeinen eine sehr schlechte Q-Auflösung. Bei der speziellen Verteilung der diffusen Intensität am (220) und (420) Braggreflex läßt sich jedoch dieses Problem in Grenzen halten und sogar zur Erhöhung des effektiven Nutzsignals verwenden (Wochner 1988). Bei einer Energieauflösung von $8 \mu\text{eV}$ ist das IN13 eine Ergänzung und das Instrument IRIS an der Spallationsneutronenquelle ISIS mit $40 \mu\text{eV}$ eventuell eine Alternative zum D10.

8.2 Meßergebnisse und Diskussion

Die Entscheidung, die ersten Untersuchungen am $(\text{KBr})_{0,83}(\text{KCN})_{0,17}$ Einkristall durchzuführen, wurden durch folgende Überlegungen maßgeblich bestimmt. Der Einfluß von Korrelationen sollte möglichst klein sein, da diese zu einer Verschmälerung der energetischen Halbwertsbreite führen sollten ("De Gennes Narrowing", siehe 3.3.3). Andererseits sollten die dafür nötigen Proben Temperaturen auch nicht zu hoch sein, um Probleme mit einem hohen inelastischen Untergrund durch starke Phononenausläufer zu vermeiden. Drittens jedoch wiederum sollte die CN-Konzentration nicht zu klein sein, um ein ausreichendes Meßsignal zu erhalten. Diese schwachen Streuintensitäten waren auch der Grund, weshalb wir die ersten Messungen, bei denen der optimale T- und q-Bereich bestimmt wurde, ohne Be-Filter zur Unterdrückung der in höherer Ordnung am Monochromator gestreuten Wellenlängen durchführten.

Die Änderung der Energieverteilung der quasielastischen diffusen Intensität beim Erwärmen der Probe von 8 K auf 42 K ist in Abb. 8 - 1 bei einem $\mathbf{Q}$ von (2, 2.16, 0) dargestellt. Diese Messungen erfolgten in der Konfiguration mit IP N° 3.

Die Seitenmaxima im Scan bei 42 K, sogenannte Spurionen, sind transversale Phononen, die von Neutronen der Wellenlänge $\lambda/2$ angeregt wurden. Bei 8 K gehen diese Spurionen aufgrund des Bose Faktors im Untergrund unter. Kontamination von Neutronen, die in höherer Ordnung gestreut werden, werden aufgrund einer Grenzwellenlänge des Neutronenleiters von 1.22 Å stark unterdrückt.

Die relativen Intensitäten der im Primärstrahl vorhandenen Wellenlängen sieht man deutlich in einem Energieschnitt bei einer Proben Temperatur von 300 K (Abb. 8-2). Man erkennt deutlich das λ -Phonon bei 0.43 meV, das für $\lambda/2$ bei 0.21 meV sowie die quasielastische diffuse Intensität, in der sich die Beiträge aller Wellenlängen aufaddieren. Die Halbwertsbreite der $\lambda/2$ Anregung ist, wie erwartet, um einen Faktor 2 schmaler; das Verhältnis der integrierten Intensitäten entspricht den jeweiligen Anteilen am Braggpeak. Offensichtlich sind inelastische Kontaminationen von $\lambda/3, \lambda/4 \dots$ zu vernachlässigen. Man muß dabei bedenken, daß die Phononen der Ordnung n von einem Impulsübertrag $n \cdot q$ stammen, mit einer Frequenz von ungefähr $n \cdot \omega$ und einer um $1/n^2$ kleineren Intensität als die der ersten Ordnung.

Bei dem Vergleich der beiden Energiescans bei 8 und 42 K können wir deshalb deutlich einen breiten quasielastischen Intensitätsbeitrag ausmachen, dem ein schmaler Peak mit nahezu derselben Halbwertsbreite wie der bei 8 K überlagert ist. Die Energieverteilung bei 8 K wird dabei

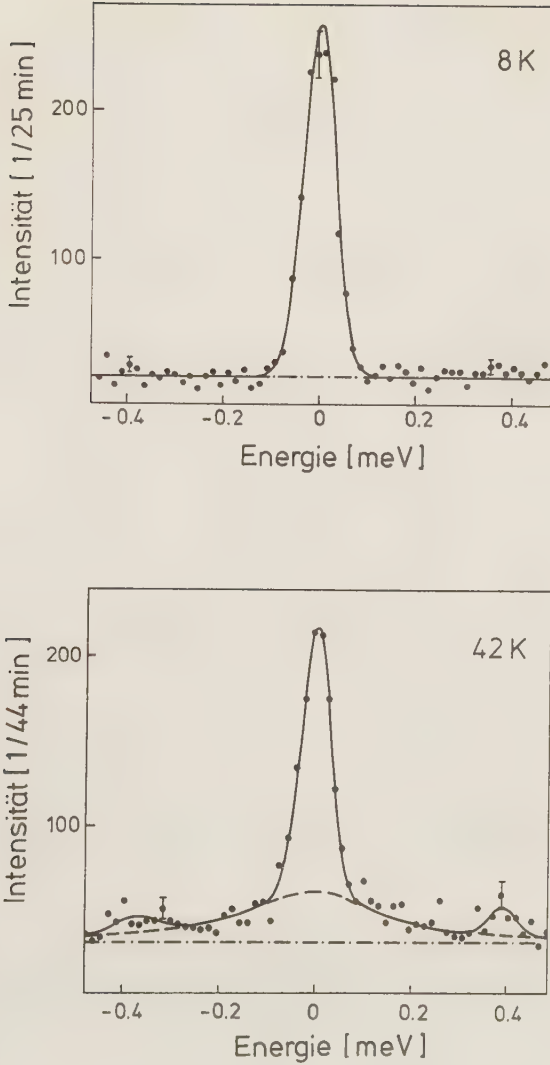


Abb. 8-1: Constant Q-Scans bei (2 2.16 0) ohne Be-Filter bei Temperaturen von 8 K und 42K ($x = 0.17$); die eingezeichneten Linien sind Ergebnis eines Least-Square Fits ohne Einschränkungen bzgl. der Parameterwerte (3 Gaußkurven, 1 Lorentzkurve (---)) mit konstantem Untergrund (-.-.-).

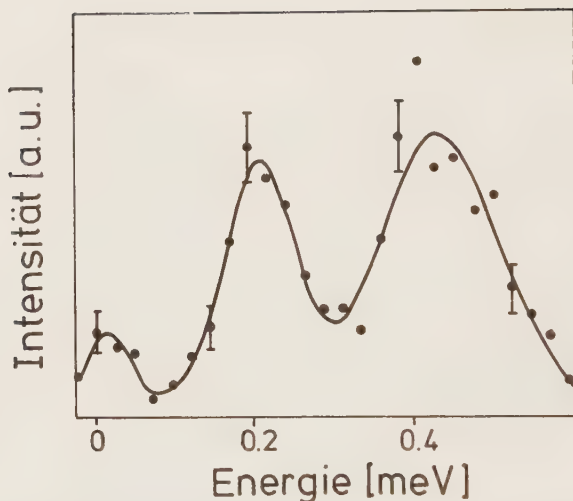


Abb. 8-2: Constant Q -Scan bei (2 2.16 0) ohne Be-Filter bei $T = 300$ K ($x = 0.17$)

sehr gut durch eine Gaußkurve mit der experimentellen Halbwertsbreite beschrieben. Die in Abb. 8-1 eingezeichneten Kurven sind das Ergebnis eines Least-Squares Fit, bei dem die Fitparameter keinen Beschränkungen unterworfen wurden. Der konstante Untergrund bei 42 K wurde aus den Messungen bei 8 K ermittelt. Für den quasielastisch verbreiterten Anteil haben wir eine Lorentzkurve angenommen, die (3.116) am nächsten kommt, so lange Phonon und quasielastischer Beitrag energetisch gut getrennt sind. Die Spurionen sowie der elastische Anteil wurden durch Gaußkurven beschrieben. Für die Lorentzkurve erhält man eine Halbwertsbreite $\Gamma = 0.34 \pm 0.01$ meV.

Für eine verlässlichere Bestimmung der quasielastischen Linienform muß ein Beryllium-Filter zur Unterdrückung der höheren Harmonischen verwendet werden. Unglücklicherweise stand nur ein Be-Filter zur Verfügung, das nicht gekühlt werden konnte, so daß ein Faktor 2.3 Verlust an Primärintensität in Kauf genommen werden mußte. Die Messung bei 42 K, wiederholt mit dem Be-Filter, ist in Abb. 8-3 dargestellt.

Wenn an die Meßdaten eine einzelne Gaußkurve angepaßt wird, so erhält man eine Halbwertsbreite von 0.128 meV, verglichen mit der experimentellen Auflösung von $\Delta\omega = 0.088$ meV, die an einer Vanadiumprobe bestimmt wurde. Dies ist der eindeutige Nachweis, daß die kohärente

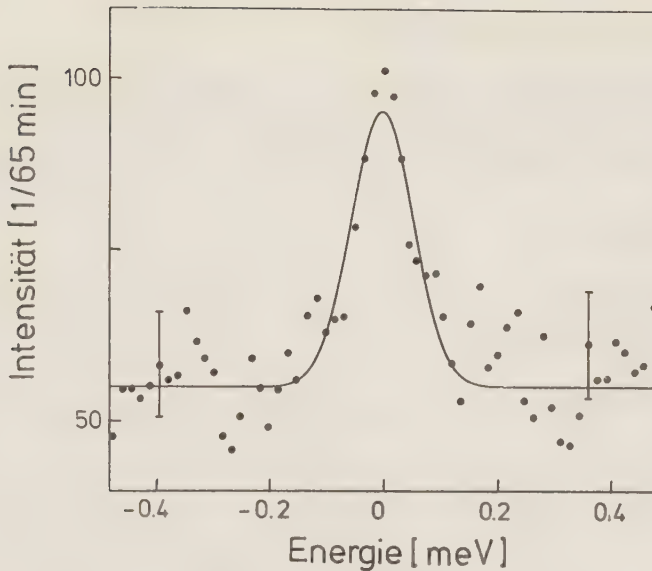


Abb. 8-3: Constant **Q**-Scan bei (2 2.16 0) mit Be-Filter (nicht gekühlt); die eingezeichnete Linie ist das Ergebnis eines Least-Squares Fit einer einzelnen Gaußkurve.

diffuse Verzerrungsstreuung von reorientierten Hanteln bei "hohen" Temperaturen quasielastisch verbreitert ist.

In einer genaueren Analyse muß der inkohärenten Probenstreuung sowie der Streuung an noch eingefrorenen Defekten Rechnung getragen werden. Die inkohärente Streuung bestimmten wir in radialer Richtung bei (1.65 1.65 0), einem **Q**-Wert, bei dem die diffuse Streuung im quasistatischen Experiment auf einen nicht nachweisbaren Wert abgesunken war. Diese Messung wurde bei 8 K und 42 K, jedoch noch ohne Be-Filter durchgeführt. Wie erwartet, zeigte sich keine Temperaturabhängigkeit sowie eine Halbwertsbreite, die im Rahmen der Meßgenauigkeit auflösungsbegrenzt war.

Unter den Voraussetzungen eines innerhalb der Auflösung rein elastischen kohärenten Intensitätsbeitrags von eingefrorenen trigonalen und tetragonalen Verzerrungsfeldern, des statischen kubischen Terms sowie eines rein elastischen inkohärenten Anteils, dessen Hauptbeitrag von den Wirtsgitteratomen stammt, paßten wir folgende Funktion an die Meßdaten an:

$$I(\omega) = B(\omega) + A \cdot G(\omega) + G(\omega) * L(\omega)$$

$B(\omega)$ ist ein linearer Untergrund, $A \cdot G(\omega)$ eine Gaußkurve der Höhe A und Auflösungsbreite $\Delta\omega_V$, $L(\omega)$ eine Lorentzkurve gefaltet mit der Auflösungsfunktion $G(\omega)$. Bei allen Fits wurde das energieabhängige Auflösungsvolumen ($\sim k_f^3 \cos \Theta_A$ (4.4)) sowie der Temperaturfaktor mit

$$\frac{\frac{\hbar \omega}{kT}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}}} \text{ berücksichtigt.}$$

Das Ergebnis dieser Anpassung ist in Abb. 8-4 dargestellt, die sich ergebenden Fitparameter sind in Tab. 8-1 zusammengefaßt.

Fit Typ	Höhe [Impulse/65 min]	Halbwertsbreite [meV]	Fläche
1Gaußkurve	40±5	0.128±0.01	1.37±0.27
Gauß- + Lorentzkurve	28	0.088 (= $\Delta\omega_V$)	0.57
	20	0.154	1.32

Tab. 8-1: Fitparameter des Least-Squares Fit an den Konstant-Q Scan mit Be Filter bei $Q = (2 \ 2.16 \ 0)$ und $T = 42 \text{ K}$.

Die Fitparameter bei der Anpassung einer Gauß- und einer Lorentzkurve sollten nicht überinterpretiert werden, da die Fehler aufgrund der schlechten Statistik groß sind. Sie sind jedoch nicht unvernünftig, wenn wir z.B. die Lorentzbreite mit dem von Lütjé ermittelten Wert für ω_c , der kritischen Relaxationsfrequenz am Glasübergang, von 0.08 meV vergleichen. Die Intensität der inkohärenten Streuung, skaliert auf die Messung mit Be-Filter, ergibt einen Gaußanteil von 13 Impulsen pro 65 min. Ob wirklich noch ein zusätzlicher elastischer Anteil, der von eingefrorenen Defekten stammt, vorhanden ist, müssen weitere Messungen mit verbesserter Statistik und Messungen mit besserer Auflösung an einem der Rückstreuспекrometer zeigen. Weiterhin muß auch geklärt werden, ob die kohärente quasielastische Verbreiterung q-abhängig ist, da dies Aufschluß über den Relaxationsmechanismus liefert. Neuere Messungen weisen darauf hin (Wochner 1988).

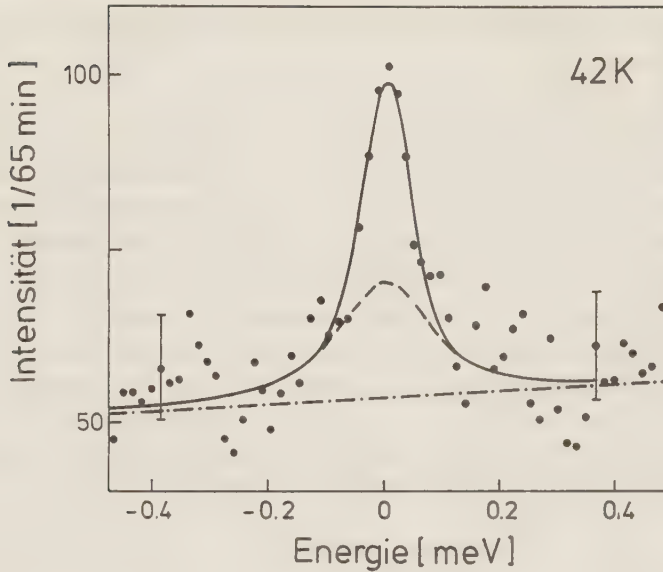


Abb. 8-4: Constant Q -Scan bei $(2 \ 2.16 \ 0)$ mit Be-Filter (nicht gekühlt); die eingezeichneten Linien sind Ergebnis eines Least-Squares Fit einer Gaußkurve mit fester Halbwertsbreite von 0.088 meV (Auflösung) und einer Lorentzkurve gefaltet mit der instrumentellen Auflösung (---). Die Fitparameter sind in Tab. 8-1 zusammengefaßt.

Wir haben mit unserer Messung nachgewiesen, daß innerhalb unseres experimentell zugänglichen Zeitfensters, das durch die instrumentelle Auflösung vorgegeben wird, die Scherverzerrungen und damit die CN⁻ Hanteln bei 8 K eingefroren erscheinen, bei 42 K hingegen teilweise beweglich. Dieses Ergebnis bestätigt unsere zur Interpretation der quasistatischen Messungen entwickelten Modellvorstellungen.

9. Diskussion der Ergebnisse der quasistatischen und quasielastischen diffusen Streuung

In Kapitel 7. haben wir gezeigt, daß die diffuse Streuung nahe am Braggreflex, die beim Abkühlen der Probe unter die Einfriertemperatur T_f stark anwächst, Huangstreuung ist, die vom Verzerungsfeld der CN^- Defekte in der KBr Matrix herrührt. Unter Anwendung der Theorie der quasistatischen Huangstreuung, die wir zur Beschreibung von Orientierungskorrelationen erweitert haben, ergab sich, daß die CN^- Hanteln bei 10 K vorzugsweise in [111] Richtung orientiert sind, mit Abweichungen davon, die durch [100] orientierte Hanteln zu beschreiben sind. Die Orientierungen der [111] Hanteln sind bei 10 K miteinander korreliert. Aus der Temperaturabhängigkeit von $g_2(q \rightarrow 0)$, der Fouriertransformierten der Orientierungs-Paarkorrelationsfunktion der [111] Orientierungen, schließen wir, daß sich die [111] Hanteln parallel ausrichten. Da die Anzahl an [100] Hanteln nicht bekannt ist, können wir eine untere Grenze für die mittlere Anzahl parallel ausgerichteter [111] Hanteln eines korrelierten Bereichs angeben:

$$Z_{\min}(x=0.07) = 1.1, Z_{\min}(x=0.17) = 1.65, Z_{\min}(x=0.32) = 2.75.$$

Sie nimmt mit der Konzentration zu. Die [100] Hanteln haben wir als unkorreliert vorausgesetzt. Diese Annahme erscheint uns plausibel, falls die Modifikation des effektiven Einteilchenpotentials, die zu einzelnen lokalen [100] Minima führt, von den Gitterverzerrungen der eingefrorenen und korrelierten Hanteln verursacht wird. Denn die korrelierten Bereiche und einzelne eingefrorene CN^- Moleküle sind statistisch im Gitter verteilt, so daß die von ihnen erzeugten, geeignet verzerrten Gitterbereiche ebenfalls zufällig verteilt sind. Als weitere Konsequenz dieser Annahme folgt, daß die Anzahl an [100] Hanteln mit Abnahme der Gitterverzerrungen ebenfalls abnimmt. Die Temperaturabhängigkeit von $I_{\text{sym}}/I_{\text{as}}$ in radialer Richtung am (400) Reflex bestätigt diese Vorhersage. Damit können wir für $(KBr)_{0.83}(KCN)_{0.17}$ eine Obergrenze von $Z_{\max} = 2.7$ für die mittlere Zahl parallel ausgerichteter [111] Hanteln angeben.

In Abb.9-1 vergleichen wir die von uns für die verschiedenen Konzentrationen ermittelten Werte von Z mit der Zahl nächster CN^- Nachbarmoleküle, die sich aus der Binomialverteilung ergibt.

Der Schwerpunkt der Verteilung wird jeweils durch ein S markiert. Bei der Konzentration $x = 0.17$ liegt die Obergrenze für Z ziemlich nahe an diesem Schwerpunkt. In der Tendenz gilt dies vermutlich auch für $x=0.07$ und $x=0.32$, da sich durch die Berücksichtigung der unbekannten Anzahl an [100] Hanteln die Untergrenzen von $Z=1.1$ und $Z=2.75$ noch deutlich nach oben verschieben werden. Aus diesem übereinstimmenden Verhalten können wir den Schluß ziehen,

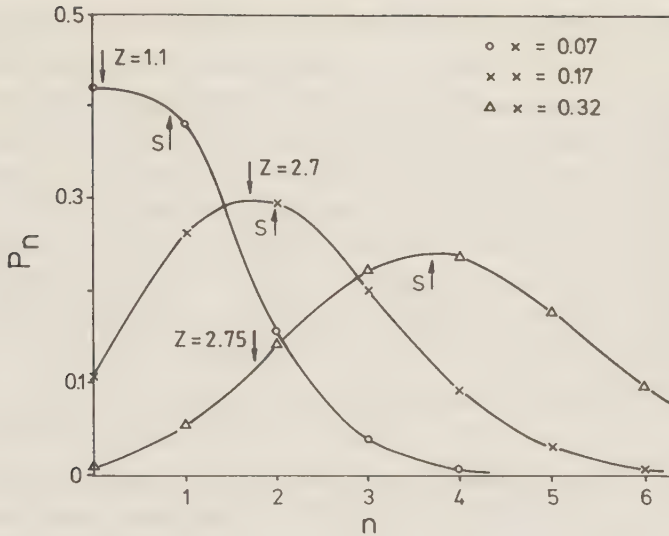


Abb.9-1: Wahrscheinlichkeit P_n , mit der die 12 nächsten Nachbarplätze durch n CN^- Moleküle besetzt werden.

daß in diesem Konzentrationsbereich die zur Parallelausrichtung führende effektive Wechselwirkung im wesentlichen nur bis zur nächsten CN^- Nachbarschale wirksam ist.

Die q -Abhängigkeit der F. T. der Orientierungs-Paarkorrelationsfunktion konnten wir aus der Huangstreuung nicht ermitteln, da wir dazu über die Kontinuumsnäherung hinausgehen und die Gitterverschiebungen mit der Gittergreenfunktion berechnen müßten (siehe 7.1.2.4). Aus der systematischen Verschiebung des "Knickpunktes" q_0 im q -Verlauf der diffusen Intensität mit Zunahme der Konzentration und Temperatur schließen wir jedoch, daß in der Tat eine q -Abhängigkeit von $g_2^{[111]}(q)$ vorhanden ist. Aus dem Vorzeichen dieser Verschiebung folgt, daß der korrelierte Bereich mit zunehmender Temperatur und abnehmender Konzentration kleiner wird.

Unsere Beobachtungen sind der erste direkte, experimentelle Nachweis von Orientierungskorrelationen in $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ unterhalb der kritischen Konzentration x_c , oberhalb der bei tiefen Temperaturen langreichweitige Ordnung auftritt.

Durand und Lüty (1977) wiesen indirekt mittels Ramanstreuung durch das Auftreten spezifischer Seitenbanden der CN^- Streckschwingung die Existenz von Paaren, Tripeln etc. nach.

Neuere Molekulardynamik Untersuchungen von Lewis und Klein (1987) an $(\text{KBr})_{0.75}(\text{KCN})_{0.25}$ sowie $(\text{KBr})_{0.27}(\text{KCN})_{0.73}$ bestätigen das Auftreten von Orientierungskorrelationen in der orientierungsungeordneten Phase. Ihre Simulationen ergeben, daß sich die CN^- Hanteln mit abnehmender Temperatur vorzugsweise in $[111]$ Richtung orientieren mit bevorzugter paralleler (oder antiparalleler) Ausrichtung. Bei $x = 0.73$ tritt vollständige ferroelastische Ordnung auf, wohingegen bei $x = 0.25$ nur ca. 30% der CN^- Moleküle parallel ausgerichtet sind. In ihren MD- Experimenten, bei denen sie mit Integrationszeiten von 6 ps arbeiteten, was einer Neutronenstreuung von 0.67 meV Auflösung entspricht, registrierten sie dabei die relative Wahrscheinlichkeit, ein Paar von benachbarten CN^- Ionen zu finden, deren Achsen einen Winkel Θ zueinander haben. Ihr Ergebnis für $x = 0.25$ sei zum Vergleich in Abb. 9-2 gezeigt.

Unsere Ergebnisse zur Orientierungskorrelation und die Größe $P(\cos \Theta)$ haben eine unterschiedliche Bedeutung: Ein Wert von $Z=2.7$ bei $x = 0.17$ heißt, daß im Mittel immer 2.7 CN^- Hanteln gemeinsam parallel in $[111]$ Richtung ausgerichtet sind, d.h. größere korrelierte Bereiche (Cluster), in denen durchaus mehr als 2.4 CN^- Hanteln parallel stehen können, werden durch einheitliche Cluster ersetzt. Den Bruchteil der CN^- Moleküle, der insgesamt paarweise parallel ausge-

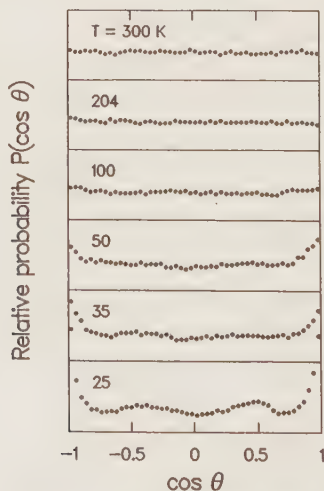


Abb. 9-2: Entwicklung von $P(\cos \Theta)$, der relativen Wahrscheinlichkeit, ein Paar von benachbarten Molekülen zu finden, deren Achsen im Winkel Θ zueinander stehen, für $(\text{KBr})_{0.75}(\text{KCN})_{0.25}$; aus einer MD-Simulation von Lewis und Klein (1987).

richtet ist, d.h. $P(\cos \Theta)$, können wir dann angeben, wenn die Ausdehnung eines mittleren Clusters bekannt ist.

Aus dem Vergleich mit Abb. 9-2 ergeben sich weitere Übereinstimmungen mit unseren Ergebnissen. Das Nebenmaximum um $P(\cos \Theta) = 0.5$ liegt in der Nähe von $\cos \Theta = 0.57$, dem Wert, der einem Winkel zwischen [111] und [100] Hanteln entspricht. Man kann daraus schließen, daß eine erhöhte Korrelation zwischen den [111] Hanteln, die zum Teil parallel ausgerichtet sind, und den um [100] orientierten Hanteln besteht. Wie man aus Abb. 9-2 weiterhin sieht, nehmen die parallel ausgerichteten [111] wie auch die "[100]"-Hanteln mit Zunahme der Temperatur ab, um bei Raumtemperatur in eine strukturlose Verteilung überzugehen. Die Tendenz der CN⁻-Ionen, in den Alkalicyaniden beim Abkühlen vermehrt [100] Orientierungen zu besetzen und nicht die [110] oder [111] Orientierungen der Tieftemperaturphasen, ist aus verschiedenen experimentellen Untersuchungen bekannt (siehe auch Kapitel 5.).

Die MD-Ergebnisse bestätigen auch das Verschwinden der Korrelationen bei hohen Temperaturen. Bei $x=0.25$ beobachtet man das Verschwinden einer bevorzugten Parallelausrichtung zwischen 50K und 100K, bei $x=0.75$ über 160K.

Unser experimenteller Nachweis von Orientierungskorrelationen in der Orientierungsglasphase von $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ stellt das fehlende Glied einer Argumentationskette dar, mit dem der Begriff eines Glasüberganges erst gerechtfertigt wird. Wie von Ihm (1985) hervorgehoben wird, muß der Glasübergang eine kollektive Eigenschaft beinhalten. Denn ein reiner Relaxationsmechanismus, der nur zu einer graduellen Verlangsamung der individuellen Reorientierungsbewegung nichtwechselwirkender CN⁻ Moleküle führt, wie z. B. aus der Beobachtung eines perfekten Arrheniusverhaltens von $T_f(\omega)$ in dielektrischen Messungen folgt (Volkman et al. 1986), hat noch nichts mit einem Glasübergang zu tun. Auch andere Beobachtungen, wie die breite Verteilung von Relaxationszeiten (Lüty 1981, Birge et al. 1984) oder die ungewöhnlich hohen Aktivierungsenergien von mehreren 10^3 K und Versuchsfrequenzen von 10^{40} Hz, die sich aus elastischen Relaxationsexperimenten ergeben, (Volkman 1986) sind ohne das Auftreten kollektiver Prozesse nicht zu verstehen. Die glasartigen Tieftemperatureigenschaften sowie der dielektrische Verlust bei höheren Temperaturen, die durch das 180° Tunneln einzelner CN⁻ Moleküle in einer ungeordneten Umgebung erklärt werden (Sethna et al. 1985), sind ohne Korrelationen zwischen den CN⁻ Ionen nicht zu erklären. Denn das von diesen Autoren vorgestellte Szenario von eingefrorenen elastischen Dipolen, jedoch freien elektrischen Dipolen, ist nur in einer Umgebung mit nichtkubischer Symmetrie möglich. Ihm (1985) zeigte, daß in einem kubischen System (dieses entspricht der einzelnen unkorrelierten Hantel) das thermische oder quantenmechani-

sche Tunneln eines CN^- Moleküls zu benachbarten Orientierungen wesentlich wahrscheinlicher ist als zur um 180° entgegengesetzten Richtung. Folglich gäbe es keine um 180° tunnelnden CN^- Moleküle, die als Zwei-Niveau Systeme in Frage kämen.

Orientierungskorrelationen, wie das von uns beobachtete Parallelausrichten von Hanteln in einem Cluster, brechen lokal die kubische Symmetrie und führen zu einem Einfrieren des elastischen Dipols, ohne die dipolare Reorientierung zu behindern. Diese korrelierten Bereiche kommen folglich als Ursprung der Zwei-Niveausysteme in Frage.

In Abschnitt 7.2.2 haben wir die Temperaturabhängigkeit der diffusen Streuung im Rahmen der quasistatischen Huangstreuung interpretiert. Wie in Kapitel 3.3.1 gezeigt wurde, werden in dieser Beschreibung die vom Defekt induzierten Gitterverschiebungen als unabhängig von den Phononen angesetzt. Zusätzlich zu dieser adiabatischen Näherung, bei der sich die Gitterverschiebungen instantan einstellen, wird über den quasielastischen Energiebereich integriert, das heißt, die Defektdynamik, die noch in der Zeitabhängigkeit der Besetzungszahlen $\tau(t)$ enthalten ist, wird wie mit einer "Blitzlichtaufnahme" betrachtet.

Falls diese Voraussetzungen im Experiment jedoch nicht erfüllt sind, führt dies in einer quasistatischen Beschreibung zu einer scheinbaren Temperaturabhängigkeit von eigentlich statischen Größen, wie z.B. dem Kraftdipoltensor $\mathbf{P}$.

Aus unserer Beobachtung, daß $I_{\text{sym}}/I_{\text{as}}$ in der in 7.2.2 definierten Scanrichtung II über einen großen Temperaturbereich konstant ist, folgte, daß B/C_{44} sowie A/C_{11} konstant und damit auch die Scherverzerrungen des Einzeldefektes in diesem Bereich temperaturunabhängig sind.

Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten, so ergab sich das Paradoxon, daß in diesem Temperaturbereich die Kraftdipolensorelemente B und A abnehmen, obwohl das Verzerrungsfeld konstant ist. Dieser scheinbare Widerspruch, daß der Kraftdipoltensor, der dieses Verzerrungsfeld nur parametrisiert, temperaturabhängig ist, rührt von der quasistatischen Beschreibung her und läßt sich nur durch eine Theorie der quasielastischen Huangstreuung auflösen. Eine Erklärung im quasistatischen Bild würde mit abnehmender Temperatur die Abnahme der Kräfte erfordern, die der Defekt auf die Umgebung ausübt. Dies ist jedoch nur sehr schwer vorstellbar.

Mit einer Theorie, die die Kopplung des Defektes an die Phononen berücksichtigt, wie sie von Michel und Naudts (1978) für KCN entwickelt wurde, läßt sich dieses Paradoxon einfach erklären. In Kapitel 3.3.3 wurde gezeigt, daß der symmetrische Anteil der integrierten quasielasti-

schen Intensität proportional ist zur kollektiven Orientierungssuszeptibilität χ und $(B/C_{44}^0)^2$. Man kann auch zeigen, daß die energieintegrierte antisymmetrische diffuse Streuung in derselben Streugeometrie proportional zu $\chi \cdot (B/C_{44}^0)$ ist. Das Verhältnis $I_{\text{sym}}/I_{\text{as}}$ wird dann nur noch durch B/C_{44}^0 bestimmt und ist nahezu temperaturunabhängig, da C_{44}^0 die elastische Scherkonstante ohne Kopplung des Defektes an den Kristall bezeichnet.

Falls bei hohen Temperaturen der quasielastische und der Phononenpeak merklich überlappen (z.B. in Abb. 3-4b,c), müssen bei der χ -Abhängigkeit von I_{sym} in (3.121) Korrekturen berücksichtigt werden, sodaß $I_{\text{sym}}/I_{\text{as}}$ temperaturabhängig wird, wie es auch im Experiment beobachtet wird. Für eine quantitative Abschätzung benötigen wir jedoch die Ergebnisse der Modenkopplungstheorie.

In der kollektiven Suszeptibilität χ ist die Ausbildung der Orientierungskorrelationen wie auch der Effekt der Ausmittlung der Scherverzerrungen aufgrund der schnellen Reorientierung der CN⁻ Hanteln enthalten. Aus dem Vergleich der quasistatischen und der dynamischen Betrachtungsweise schließen wir, daß beide Effekte gemeinsam auftreten und nicht unabhängig von einander sind. Denn in dem Temperaturbereich, in dem wir Orientierungskorrelationen finden (s. Abb. 7-20) ist erstens das Verhältnis $I_{\text{sym}}/I_{\text{as}}$ konstant und zweitens ändern sich auch die elastischen Scherkonstanten stark (s. Abb. 7-17).

Die Temperatur, die für die verschiedenen Konzentrationen durch die gestrichelte Linie in Abb. 7-20 ausgezeichnet wird, kann dann als die Temperatur verstanden werden, bei welcher der Einfrierprozess der CN⁻ Hantel effektiv wird. Orientierungskorrelationen können natürlich auch bei höheren Temperaturen schon vorhanden sein. Laut Michel ist dies auch die Temperatur, bei der die elastische Konstante C_{44} minimal wird. Bei der Neutronenstreuung dient deshalb das Minimum von C_{44} als Definition der Einfriertemperatur oder Glastemperatur T_f .

Aus Abb. 7-20 erhält man für $x=0.07$ als Einfriertemperaturen $T_f \approx 12\text{K}$ (?K), für $x=0.17$ ein $T_f \approx 30\text{K}$ (43K) und für $x=0.32$ $T_f \approx 70\text{K}$ (?K).

Der in Klammern angegebenen Einfriertemperatur wurde Z_{max} zugrunde gelegt, das heißt, die aus unseren Fitergebnissen ermittelte wahrscheinlichste Anzahl an [100] Hanteln berücksichtigt. Da das Minimum von C_{44} für diese Konzentrationen nicht ermittelt wurde, ziehen wir zum Vergleich Werte aus dem angenäherten Phasendiagramm von Knorr et al. heran (Abb. 2-1): $T_f(x=0.07) \approx 37\text{K}$, $T_f(x=0.17) \approx 55\text{K}$, $T_f(x=0.32) \approx 80\text{K}$. Die von uns ermittelten Einfriertemperaturen liegen auch mit Berücksichtigung von [100] Hanteln systematisch tiefer. Eine abschließende Bewertung dieser Differenzen kann erst erfolgen, wenn die genaue Orientierungsverteilung vorliegt.

Bei Temperaturen deutlich höher als T_f wird die Abnahme der diffusen Intensität im wesentlichen nur durch die Abnahme der Scherkomponenten des Verschiebungsfeldes des Einzeldefektes bestimmt. Diese Abnahme führen wir auf die rasche Reorientierung des CN^- Defektes zurück, der stark an die Gitterschwingungen ankoppelt, falls die Reorientierungsfrequenz ν_{CN} vergleichbar wird mit den Phononenfrequenzen, die für die Symmetrie des Verzerrungsfeldes relevant sind. Bei weiterer Erhöhung von ν_{CN} gerät der Defekt außer Phase, so daß sich bei genügend schneller Reorientierung kein langreichweitiges Verzerrungsfeld mehr aufbauen kann. Wenn in diesem Zusammenhang dabei öfters von "ausmitteln" die Rede ist, so ist damit nicht gemeint, daß sich reale Verschiebungsfelder unterschiedlicher Orientierungen einer Hantel überlagern und auslöschen, sondern höchstens fiktive. Lediglich der kubische Anteil des Verschiebungsfeldes bleibt unverändert erhalten, im Unterschied zu diffundierenden Defekten wie z.B. H in Nb, bei denen sich Restrelaxationen ehemals besetzter Plätze aufaddieren können (Dosch 1986).

Voraussetzung für unsere Interpretation ist jedoch das Vorhandensein bevorzugter Orientierungen auch bei hohen Temperaturen. Bei einer sphärischen, strukturlosen Orientierungsverteilung der CN^- Hanteln verschwinden die trigonalen und tetragonalen Anteile der diffusen Streuung zwar nicht vollständig. Verglichen jedoch mit den [111] und [100] Hanteln, bei denen der trigonale bzw. tetragonale Anteil des langreichweitigen Verschiebungsfeldes am stärksten ist, wird die diffuse Streuung bei einer sphärischen Verteilung der Hantelachsen auch ohne Relaxationseffekte stark abgeschwächt. Der Ermittlung der Orientierungsverteilung kam deshalb eine wichtige Bedeutung zu (siehe Kapitel 5.)

Die Analyse der Strukturdaten bestätigte das Bild der Orientierungsverteilung der CN^- Hanteln, das wir für die Temperatur von 8K aus den Ergebnissen der diffusen Streuung erhalten haben, wie auch die Abnahme des Anteils an [100] Hanteln bei Erhöhung der Temperatur auf 90K und 295K. Die Raumtemperaturdaten zeigen eine stark ausgeprägte Vorzugsorientierung in [111] Richtung, sodaß wir die sphärische Orientierungsverteilung ausschließen können.

Die andere notwendige Voraussetzung unserer Interpretation, Reorientierungsfrequenzen der CN^- Hantel, die vergleichbar sind mit Phononenfrequenzen, ist bei Raumtemperatur auf jeden Fall erfüllt, wie zu Beginn von Kapitel 7.2 schon angesprochen wurde. Extrapolieren wir die Reorientierungsfrequenz der orientierungsungeordneten Phase von KCN zu Temperaturen unterhalb $T_c(KCN)$, so folgt $\nu_{CN} = 0.5 \cdot 10^{12} s^{-1}$ für $T = 100 K$. Damit ist für die entsprechende, transversale Phononenfrequenz ν_{ph} in [100] Richtung, die für die trigonalen Scherverzerrungen relevant ist, die Bedingung $\nu_{CN} \geq \nu_{ph}$ im gesamten Huangbereich bis $\xi = 0.3$ erfüllt.

Diese grobe Abschätzung zeigt, daß Relaxationszeiteffekte im Hochtemperaturbereich unserer Messungen in der Tat eine große Rolle spielen. Der Ansatz von $v_{CN} \approx v_{ph}$ als Bedingung für das Auftreten von Wechselwirkungen zwischen Defekt und Phonon, ist an sich schon eine starke Vereinfachung (von $\lambda \approx v_{ph}$), was in Kapitel 3.3.3 schon angesprochen wurde, entspricht damit jedoch dem experimentellen und teilweise auch theoretischen Kenntnisstand des Einflusses sehr schneller Relaxationen auf kohärente Streuprozesse. Neueste Modenkopplungs-Rechnungen, in denen die starken anharmonischen Beiträge zum Transportkoeffizienten λ berücksichtigt werden, ergeben z.B. für λ eine deutliche q -Abhängigkeit (Michel 1988).

Michel und Rowe (1980) betrachteten in ihrem Modell zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit die diffuse Streuung als rein elastisch und führten sie wie bei den Spingläsern auf einen Frustrationsmechanismus zurück. Der Edwards-Anderson Ordnungsparameter Ψ (3.125) beschreibt jedoch nur unkorrelierte Defekte, da dieser Ansatz von einem Grundzustand ausgeht, in dem die Defekte zwar bevorzugte Orientierungen aufweisen, die jedoch zufällig verteilt oder besetzt sind. Oberhalb T_f ist $\Psi \approx 0$ wie auch der thermische Erwartungswert der Orientierungsverteilung. Das heißt oberhalb T_f darf keine von den Scherverzerrungen der CN^- Hanteln verursachte diffuse Streuung mehr beobachtet werden. Abgesehen vom Auftreten von Orientierungskorrelationen wäre damit das Frustrationsmodell nur dann mit unseren Ergebnissen verträglich, falls die Glas-temperaturen T_f für die verschiedenen Konzentrationen bei weit höheren Temperaturen liegt, als bei denen wir gemessen haben. Dies würde jedoch im Widerspruch zu allen Relaxationsexperimenten stehen.

Eine Theorie, die in der Lage ist, qualitativ und teilweise auch quantitativ das Phasendiagramm, die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten richtig zu beschreiben, wurde kürzlich von Michel (1987a) entwickelt. Ihre Ergebnisse wurden im Hinblick auf die Interpretation der diffusen Streuung in Kapitel 3.3.3 vorgestellt. Sie basiert auf der Molekularfeld-Näherung mit Zufallsfeld. Aus ihr folgt, daß sich die quasielastische diffuse Streuung aus drei Anteilen zusammensetzt (3.133): Einem temperaturunabhängigen Anteil $\sigma_v(Q)$, der von der kubischen Komponente des Verzerrungsfeldes herrührt und zwei temperaturabhängige Beiträge $\sigma_{r.f.}(Q)$ und $\sigma_{q.e.}(Q, \omega)$, von denen $\sigma_{r.f.}$ rein elastisch ist und vom trigonalen und tetragonalen Verzerrungsfeld der eingefrorenen CN^- Hanteln stammt, $\sigma_{q.e.}(Q, \omega)$ hingegen vom fluktuierenden Anteil der Verzerrungsfelder.

Da wir bei den bisher diskutierten quasistatischen Messungen im Rahmen der Meßgenauigkeit

keine quasielastische Verbreiterung beobachtet haben (Energieauflösung $\Delta\omega \approx 0.4 \text{ meV}$), ist $\sigma_{q.e.}$ energieintegriert in unseren Meßdaten enthalten. Aus (3.121) folgt, daß

$$\sigma_{q.e.}(\mathbf{Q}) := \int_{q.e.} \sigma_{q.e.}(\mathbf{Q}, \omega) d\omega$$

proportional ist zur kollektiven Orientierungssuszeptibilität $\chi_{r.f.}$, deren Temperaturabhängigkeit in Abb. 3-7 dargestellt wurde. Der Abfall von $\chi_{r.f.}$ bei hohen Temperaturen, oberhalb T_f , entspricht der "Ausmittlung" des Verzerrungsfeldes des Einzeldefektes und verläuft ungefähr proportional zu χ^0 und damit zu T^{-1} . In der Abnahme unterhalb T_f macht sich das Einfrieren der CN^- Hanteln bemerkbar. Der Zufallsfeld-Anteil $\sigma_{r.f.}$ ist proportional zu T^{-2} .

Zum Vergleich mit diesen Vorhersagen der Theorie wurde in Abb. 7-21 die diffuse Verzerrungsstreuung für $(\text{KBr})_{0.68}(\text{KCN})_{0.32}$ doppeltlogarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen, in Abb. 7-22 für $(\text{KBr})_{0.93}(\text{KCN})_{0.07}$. Die temperaturunabhängige Verzerrungsstreuung σ_v ist bei $\mathbf{Q} = (4, 2.16, 0)$ vernachlässigbar klein.

Der Temperaturverlauf für $x = 0.07$ konnte oberhalb $T \approx 25 \text{ K}$ mit großen Vorbehalten durch einen T^{-2} Abfall angenähert werden. Die statistische Unsicherheit ist jedoch zu groß und der zur Verfügung stehende Meßbereich zu klein, um einen zusätzlichen Intensitätsbeitrag von $\sigma_{q.e.}$ proportional zu T^{-1} erkennen zu können. Bei $(\text{KBr})_{0.68}(\text{KCN})_{0.32}$ weichen die Meßdaten jedoch signifikant von den Vorhersagen der Molekularfeld-Näherung mit Zufallsfeld ab und liegen oberhalb von $T = 53 \text{ K}$ in der doppeltlogarithmischen Auftragung auf einer einzigen Geraden mit Steigung -2.6.

Drei offensichtliche Diskrepanzen zum theoretischen Modell fallen ins Auge: 1) die Sättigung der diffusen Intensität bei tiefen Temperaturen; 2) ein stärkerer Abfall mit der Temperatur als T^{-2} ; 3) ein einheitlicher Temperaturverlauf ohne Übergang zu T^{-1} .

Vor allem Punkt 3) legt die Vermutung nahe, daß die Modellvorstellung, die diffuse Intensität sei das Produkt zweier unabhängiger Prozesse, eines Teils der Zunahme der Scherverzerrungen des Einzeldefektes infolge Verlangsamung der thermisch aktivierten Orientierungsrelaxation und andererseits des Einfrierens der Orientierungen der CN^- Hanteln aufgrund der Wechselwirkung mit dem statischen Zufallsfeld, nicht richtig sein kann. Diese Vorstellung wird erst recht fragwürdig durch unseren Nachweis der Existenz von Orientierungskorrelationen, die aufgrund der Parallelausrichtung der CN^- Hanteln einen immensen Verstärkungseffekt auf das Verzerrungsfeld haben. Die Berücksichtigung dieser Korrelationen führen uns zu einem sehr anschaulichen Bild des Orientierungsglasübergangs, das geprägt wurde von der selbstkonsistenten Theorie des

Flüssigkeits-Glas-Überganges von Götze und Mitarbeitern (Bengtzelius et al. 1984, Leutheusser 1984) sowie der Orientierungsglas-Instabilität von Michel (1987b):

Beim Abkühlen des Mischkristalls verlangsamt die Reorientierungsdynamik der CN⁻ Moleküle, was ein Anwachsen der Scherverzerrungen zur Folge hat, die durch das gleichzeitige Weichwerden der elastischen Konstanten zusätzlich verstärkt werden. Da die CN⁻ Hanteln über die Gitterverzerrungen miteinander wechselwirken, sind diese zunehmenden Scherverzerrungen, die nun durch die Orientierungskorrelationen noch verstärkt werden, über die innere Reibung wieder mit der Reorientierungsdynamik gekoppelt und verstärken die Tendenz zum Einfrieren und parallelen Ausrichten der Hanteln.

Das Einfrieren der CN⁻ Orientierungen in einen "glasartigen" Zustand, in dem es nur eine Orientierungsnahordnung gibt, wird wesentlich auch von der Stärke des Zufallsfeldes und damit der Konzentration der CN⁻ Hanteln, beeinflusst. Die zufallsverteilten statischen Anteile des Verzerrungsfeldes der CN⁻ Hanteln sowie die schon eingefrorenen Scherverzerrungen der korrelierten Bereiche sind dabei für die inneren Reibungsprozesse verantwortlich. Eine selbstkonsistente Behandlung dieses Rückkopplungseffektes führt im Orientierungsglas zu einer Sättigung der Verzerrungsfelder und natürlich auch der Korrelationen.

Ist das Zufallsfeld zu schwach, führt dieser Mechanismus zum strukturellen Phasenübergang, wie z.B. oberhalb der kritischen Konzentration x_c , ist es zu stark, unterdrückt es sogar die Nahordnung.

Damit der Rückkopplungseffekt effektiv wird, muß jedoch der Kristall genügend weich, die Scherverzerrungen genügend groß werden. Wie unsere experimentellen Ergebnisse zeigen, könnte diese Bedingung bei $x=0.07$ schon nicht mehr erfüllt sein, so daß trotz schwachem Zufallsfeld die nichtergodische Instabilität nicht mehr auftritt und die Temperaturabhängigkeit der diffusen Intensität bei tiefen Temperaturen nur durch $\sigma_{r,f}$ bestimmt wird.

In der ersten Arbeit von Michel (1987b) zur Orientierungsglas Instabilität werden jedoch Korrelationen zwischen den Orientierungen unterschiedlicher CN⁻ Hanteln vernachlässigt. Seine Ergebnisse zeigen, daß auch ohne Korrelationen die diffuse Streuung mit Abnahme der Temperatur stärker ansteigt als beim reinen Modell mit Zufallsfeld. Neuere Ergebnisse zeigen jedoch, daß Korrelationen zwischen den Orientierungen der Hantel notwendig sind (Bostoen und Michel 1988). Der Hauptunterschied des Orientierungsglasüberganges zum Flüssigkeits-Glas-Übergang besteht darin, daß beim ersteren ein linearer Prozeß vorliegt, da die Streuung der

Translations- und Rotationsmoden am statischen, zufallsverteilten Anteil des Verzerrungsfeldes der CN⁻ Hanteln elastisch erfolgt, wie bei der Anderson Lokalisierung eines Elektrons im Feld statischer, zufallsverteilter Streuzentren, während beim zweiten Fall die inelastische Streuung der Flüssigkeitsteilchen zu einem nichtlinearen Prozeß führt.

In Analogie zu den gewöhnlichen Gläsern, erwartet man, daß der ergodische Anteil der diffusen Verzerrungsstreuung in der Nähe der Glastemperatur T_f quasielastisch verbreitert ist, wobei die Energieverteilung mit einem Potenzgesetz abfällt (Götze 1988).

In der Tat haben wir bei $(\text{KBr})_{0,83}(\text{KCN})_{0,17}$, wie in Kapitel 8. gezeigt wurde, bei $T = 42\text{K}$ eine quasielastische Verbreiterung beobachtet. Damit konnten wir zum erstenmal zeigen, daß sich die Reorientierungsdynamik von Defekten in einer Lebensdauererweiterung der Huangstreuung bemerkbar macht. Ob diese Verbreiterung mit dem Glasübergang zusammenhängt, können wir aus den bisherigen Messungen noch nicht entscheiden, da, wie in Kapitel 3.3.3 gezeigt wurde, auch der ergodische Anteil, der von den gewöhnlichen thermischen Fluktuationen der Verzerrungsfelder reorientierender Defekte herrührt, quasielastisch verbreitern sollte.

Eine Verbreiterung der Huangstreuung ist schon aufgrund der von uns nachgewiesenen Abnahme der Scherverzerrungen des Einzeldefektes zu erwarten, die nur durch eine sehr rasche Reorientierung des Defektes zu erklären ist. Doch sollte man an dieser Stelle noch einmal darauf hinweisen, daß dabei im Unterschied zur adiabatischen Relaxation der Verzerrungsfelder, die auch eine quasielastische Verbreiterung zur Folge hat, auch die energieintegrierte quasielastische diffuse Streuung abnimmt. Das heißt, bei der nichtadiabatischen Relaxation geht die abnehmende diffuse Intensität nur zum Teil in eine Verbreiterung des Linienprofils. Wenn wir den quasielastischen Anteil durch eine Lorentzkurve beschreiben, die bei einer instantanen Gitterrelaxation zu beobachten wäre, ergibt sich eine Halbwertsbreite von $\Gamma = 0.154\text{ meV}$, die vergleichbar ist mit dem von Lüty et al. (1983) ermittelten Wert für ω_c , der kritischen Relaxationsfrequenz am Glasübergang, von 0.08 meV .

Um bessere quantitative Aussagen treffen zu können, sind zur Zeit weitere Experimente dazu in Vorbereitung. Auch die auf der theoretischen Seite erzielten Fortschritte durch die Modenkopplungstheorie lassen hoffen, daß bald ein Konzept zur Verfügung steht, das einen quantitativen Vergleich sowie Vorhersagen ermöglicht.

10. Ausblick

Wie wir in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt haben, können wir die quasistatische diffuse Streuintensität nahe am Braggreflex, die beim Abkühlen unter die Glas temperatur stark anwächst, hauptsächlich der Huangstreuung von korrelierten [111] CN^- Hanteln zuordnen. Ein nicht vernachlässigbarer Teil der CN^- Moleküle weicht jedoch von dieser Orientierung ab und weist hauptsächlich in [100] Richtungen.

Aufgrund der Parallelausrichtung eines Teils der [111] Hanteln sowie der starken elastischen Anisotropie des Kristalls, dominiert ihre diffuse Verzerrungsstreuung die der anderen Orientierungen.

Um eine möglichst genaue quantitative Angabe der Zahl der korrelierten Hanteln und der Einfriertemperatur T_f zu erhalten, muß die detaillierte Orientierungsverteilung der Hanteln bekannt sein.

Aus der Huangstreuung können wir darüber keine Aufschlüsse gewinnen, da sie nur durch die relativen Symmetrieanteile der langreichweitigen Verzerrungsfelder bestimmt wird. Nur falls die Defekte im Kristall in einer einzigen Orientierung vorliegen, können mit der Huangstreuung verschiedene Defekttypen eindeutig unterschieden werden. In die antisymmetrische diffuse Streuung geht zwar die Defektstreuamplitude und damit die Orientierungsverteilung der Hantel direkt ein, jedoch nur in Verbindung mit den Fouriertransformierten der verschiedenen Orientierungskorrelationsfunktionen.

Die einzige Möglichkeit, eine verlässliche Einteilchen-Orientierungsverteilung (EOV) zu erhalten, bietet die Analyse der integrierten Braggintensitäten.

Bei hohen CN^- Konzentrationen ($x > 0.3$) kann man bei der Analyse der diffusen Streuung sicher nicht mehr von einer diskreten Zahl von Hantelorientierungen ausgehen, sodaß man bei diesen Konzentrationen auf eine experimentell bestimmte EOV angewiesen ist, um z.B. den Grad der Orientierungskorrelation zu ermitteln.

Um die q -Abhängigkeit der F.T. der Orientierungs-Paarkorrelationen zu bestimmen, aus der man detailliertere Informationen über die Ausdehnung und Struktur des orientierungsgeordneten Bereiches sowie die effektive Wechselwirkung erhalten kann, werden Gitterstatikrechnungen benötigt. Da jedoch die Wechselwirkung der Defekte zu einer starken Modifikation der Gittergreensfunktion führt, sind Modellrechnungen, wie z.B. für H in Nb (Dosch 1987), bei denen ein einzelner Defekt im ungestörten Wirtskristall betrachtet wird, nicht geeignet. Die starke elektrische Multipolwechselwirkung mit den Gitterverzerrungen kompliziert das Problem, sollte je-

doch zumindest qualitativ zu behandeln sein, wie die Molekulardynamik - Untersuchungen z.B. von Lewis und Klein (1987) gezeigt haben.

Die Frage nach der q-Abhängigkeit der F.T. der Orientierungs-Paarkorrelationsfunktion ist vor allem bei Konzentrationen nahe x_c besonders aktuell, da von Loidl et al. (1988) bei der Untersuchung von $(KBr)_{0,44}(KCN)_{0,56}$ von einer anomalen q-Abhängigkeit der diffusen Streuung berichtet wurde.

Bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit der diffusen Streuung haben wir gezeigt, daß im Gegensatz zu $(KBr)_{0,93}(KCN)_{0,07}$ bei $x=0.32$ der Temperaturverlauf deutlich von den Vorhersagen der Molekularfeld-Näherung mit Zufallsfeld abweicht und auf einen Rückkopplungseffekt hinweist, der Grundlage der Theorie der Orientierungsglasinstabilität von Michel ist. Um dieses unterschiedliche Verhalten der Kristalle mit $x=0.32$ und $x=0.07$, das theoretisch auch zu erwarten wäre, zweifelsfrei nachzuweisen, sind vor allem bei $x=0.07$ sowie bei höheren Temperaturen weitere Messungen mit besserer Statistik erforderlich.

Vor allem in dem Temperaturbereich oberhalb der Einfriertemperatur T_f , in dem wir vorwiegend das Ausmitteln der Scherverzerrungen beobachten, sollte eine charakteristische T^{-1} Abhängigkeit auftreten, die weder durch das Modell mit Zufallsfeld noch durch die bisherige Modenkopplungstheorie von Michel beschrieben wird. Um dieses Verschwinden der Scherverzerrungen bei schneller Reorientierung des Defektes, das auf Gitterrelaxationseffekte zurückzuführen ist, quantitativer erfassen zu können, könnte eine vollständige Bestimmung des Kraftdipoltensors bei hohen Temperaturen nützlich sein, in Verbindung mit der Ermittlung der EOv.

Um den kubischen Defektanteil, der beim Verschwinden der Scherverzerrungen übrigbleibt, deutlicher hervorzuheben, würde sich der Mischkristall $(KCl)_{1-x}(KCN)_x$ anbieten, mit dem interessanten Nebeneffekt, daß die Spur **P** das Vorzeichen wechselt und damit auch die Asymmetrie in radialen Richtungen. Beim Mischkristallsystem $(KCN)_{1-x}(NaCN)_x$ hätte man sogar die Möglichkeit, den kubischen Defektanteil unabhängig von den CN-Hanteln zu variieren, da das CN in diesem System ein reiner "Reordering Defect" darstellt, ohne eine Volumenänderung des Kristalls zu verursachen.

Um die quasielastische Verbreiterung der Huang diffusen Streuung, die zum ersten Mal zweifelsfrei nachgewiesen wurde, weitergehender analysieren zu können, müssen, um z.B. anhand des Linienprofils Glasbildungstheorien testen zu können oder Einflüsse der Gitterrelaxation auf die Dynamik des Verzerrungsfeldes zu erkennen, weitere Messungen mit besserer Auflösung und vor allem besserer Statistik durchgeführt werden. Erste Ergebnisse von weiterführenden Experimenten in dieser Richtung bestätigen unsere Befunde und geben Anlaß zu begrenztem Optimismus.

Literaturverzeichnis

- Aharony A., Phys. Rev. B **18**, 6875 (1982); J. Magn. Mat. **7**, 198 (1978)
- Altmann S.L., Cracknell A.P., Rev.Mod. Phys. **37**, 19 (1965)
- Axe J.D., Shapiro S.M., Shirane G., Riste T., in "Anharmonic Lattices, Structural Transitions and Melting", Ed. T. Riste (Noordhoff-Leiden, Groningen, 1974), S.23
- Bengtzelius U., Götze W., Sjölander A., J. Phys C **17**, 5915 (1984)
- Berret J.F., Dossineau P., Levelut A., Meissner M., Schön W., Phys. Rev. Lett. **55**, 2013 (1985)
- Beyeler H.U., Phys. Stat. Sol. B **52**, 419 (1972)
- Beyeler H.U., J. Chem. Phys. **60**, 4123 (1974)
- Beyeler H.U., Phys. Rev. B **11**, 3078 (1975)
- Birge N.O., Jeong Y.H., Nagel S.R., Bhattacharya S., Susman S., Phys. Rev. B **30**, 2306 (1984)
- Boissier M., Vacher R., Fontaine D., Pick R., J. Phys. **39**, 205 (1978)
- Bostoen C., Michel K.H., Z. Phys. B **71**, 369 (1988)
- Bounds D.G., Klein M.L., McDonald I.R., Phys. Rev. Lett. **46**, 1682 (1981)
- Brout R., Phys. Rev. **115**, 924 (1959)
- Burkel E., Dissertation LMU München (1982)
- Byer N.E., Sack H.S., Phys. Stat. Sol. B **30**, 569 und 579 (1968)
- Chudley C.T., Elliot R.J., Proc. Phys. Soc. **77**, 353 (1961)
- Cooper M.J., Nathans R., Acta Cryst. **23**, 357 (1967)
- Courtens E., J. de Physique Lett. **37**, L21 (1976)
- Dederichs P.H., Phys. Rev. B **1**, 1306 (1970)
- Dederichs P.H., J. Phys. F **3**, 471 (1973)
- DeGennes P., Physica **25**, 825 (1959)
- De Yoreo J.J., Meissner M., Pohl R.O., Rowe J.M., Rush J.J., Susman S., Phys. Rev. B **34**, 8828 (1986)
- De Yoreo J.J., Knaak W., Meissner M., Pohl R.O., Phys. Rev. B **34**, 8828 (1986)
- Díaz-Góngora A., Lüty F., Sol. Stat. Comm. **14**, 923 (1974)
- Dietrich S., Fenzl W., Phys. Rev. B, im Druck (1988)
- Dorner B., Acta Cryst. **A28**, 319 (1972)
- Dorner B., Comès R. in: Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering, ed. Lovesey S.W., Springer T., Springer Verlag Berlin (1977)

- Dorner B., Springer Tracts in Mod. Phys. **93**, Springer Verlag Berlin (1982)
- Dosch H., Diplomarbeit Universität München (1980)
- Dosch H., Schubert U., Metzger H., Peisl J., J. Phys. F **14**, 2467 (1984)
- Dosch H., Peisl J., Phys. Rev. Lett. **56**, 1385 (1986)
- Dosch H., Peisl J., Dorner B., Phys. Rev. B **35**, 3069 (1987)
- Durand D., Lüty F., Ferroelectrics **16**, 205 (1977)
- Durand D., Scavarda do Carmo L.C., Anderson A., Lüty F., Phys. Rev. B **22**, 4005 (1987)
- Edwards S.F., Anderson P.W., J.Phys. F **5**, 965 (1975)
- Ehrhardt K.-D., Press W., Heger G., Acta Cryst. **B39**, 171 (1983)
- Eisenriegler E., Cryst. Latt. Def. **2**, 181 (1971)
- Elschner S., Petersson J., Z. Phys. B **52**, 37 (1983)
- Elschner S., Petersson J., J.Phys. C **19**, 3373 (1986)
- Elschner S., Albers J., Loidl A., Kjems J.K., Europhys. Lett. **4**, 1139 (1987)
- Feile R., Loidl A., Knorr K., Phys. Rev. B **26**, 6875 (1982)
- Fenzl W., Dissertation LMU München (1983)
- Ferrario M., McDonald I.R., Klein M.L., J. Chem. Phys. **84**, 3975 (1986)
- Fossum J.O., Garland C.W., Phys. Rev. Lett. **60**, 592 (1988)
- Gillan M.J., Phil. Mag. **A53**, 415 (1986)
- Gillan M.J., Wolf D., Phys. Rev. Lett. **55**, 1299 (1985)
- Gissler W., Rother H., Physica **50**, 380 (1970)
- Götze W., private Mitteilung (1988)
- Gonschorek W., Acta Cryst. **A41**, 189 (1985)
- Grannan E.R., Randeria M., Sethna J.P., Phys. Rev. Lett. **60**, 1402 (1988)
- Grasse D., Guerard v. B., Peisl J., Radiation Effects **66**, 21 (1982)
- Halperin B.I., Varma C.M., Phys. Rev. B **14**, 3318 (1976)
- Haubold H.-G., Dissertation T.H. Aachen, Berichte der KFA Jülich, Jül-1090-FF (1974)
- Hausühl S., Sol. Stat. Comm. **13**, 147 (1973)
- Huang K., Proc. Roy. Soc. **A190**, 102 (1947)
- Hüller A., Press W., Acta Cryst. **A35**, 876 (1979)
- Hutchings M.T., Clausen K., Dickens M.H., Hayes W., Kjems J.K., Schnabel P.G., Smith C., J.Phys. C **17**, 3903 (1984)
- Ihm J., Phys. Rev. B **31**, 1674 (1985)
- Julian M., Lüty F., Ferroelectrics **16**, 201 (1977)
- Kanzaki H., J. Phys. Chem. Sol. **2**, 107 (1957)

- Kara M., Kurki-Suonio K., *Acta Cryst.* **A37**, 201 (1981)
- Kara M., *Acta Cryst.* **A38**, 274 (1982)
- Kehr K.W., *Jül. Bericht Jül-1211* (1975)
- Klein M.W., Fischer B., Anderson A.C., Anthony P.J., *Phys. Rev. B* **18**, 5887 (1978) sowie
Fischer B., Klein M.W., *Phys. Rev. Lett.* **43**, 289 (1979)
- Klein M.L., McDonald I.R., *J. Chem. Phys.* **79**, 2333 (1983)
- Knorr K., Volkmann U.G., Loidl A., *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2544 (1986)
- Knorr K., Loidl A., *Phys. Rev. B* **31**, 5387 (1985)
- Krivoglaz M.A., "Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals"
(Plenum, New York, 1969)
- Kröner E., *Erg. angew. Math.* Vol.5, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-Göttingen (1958)
- Kwicien J.Z., Leung R.C., Garland C.W., *Phys. Rev. B* **23**, 4419 (1981)
- LeSar R., Gordon R.G., *J. Chem. Phys.* **77**, 3682 (1982)
- Leutheusser E., *Phys. Rev. A* **29**, 2765 (1984)
- Lewis L.J., Klein M.L., *J. Phys. Chem.* **91**, 4990 (1987)
- Loidl A., Feile R., Knorr K., *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1263 (1982)
- Loidl A., Feile R., Knorr K., Kjems J.K., *Phys. Rev. B* **29**, 6052 (1984)
- Loidl A., Knorr K., Rowe J.M., McIntyre G.J., *Phys. Rev. B* **37**, 389 (1988)
- Lüty F., *Phys. Rev. B* **10**, 3677 (1974)
- Lüty F., in "Defects in Insulating Crystals", Ed. Turkevich V.M. und Shvarts K.K., Springer-
Verlag, New-York (1981), S. 69
- Lüty F., Ortiz-Lopez J., *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1289 (1983)
- Mahanti S.D., Murray P., Kemeny G., *Phys. Rev. B* **32**, 3263 (1985)
- Marshall W., Lovesey S.W., *Theory of Thermal Neutron Scattering*, Clarendon Press,
Oxford (1971)
- Mayer W.K., *Dissertation LMU München* (1981)
- Meissner M., Knaak W., Sethna J.P., Chow K.S., DeYoreo J.J., Pohl R.O., *Phys. Rev. B* **32**,
6091 (1985)
- Michel K.H., Naudts J., *J. Chem. Phys.* **67**, 547 (1977)
- Michel K.H., Naudts J., *J. Chem. Phys.* **68**, 216 (1978)
- Michel K.H., Naudts J., DeRaedt B., *Phys. Rev. B* **18**, 648 (1978b)
- Michel K.H., Rowe J.M., *Phys. Rev. B* **22**, 1417 (1980)
- Michel K.H., *Z. Phys. B* **61**, 45 (1985)
- Michel K.H., Rowe J.M., *Phys. Rev. B* **32**, 5827 (1985a)

- Michel K.H., Rowe J.M., Phys. Rev. B **32**, 5818 (1985b)
Michel K.H., J. Chem. Phys. **84**, 3451 (1986)
Michel K.H., Phys. Rev. B **35**, 1405 und 1414 (1987a)
Michel K.H., Z. Phys. B **68**, 259 (1987b)
Michel K.H., private Mitteilung (1988)
Mokross B.J., Pirc R., J. Chem. Phys. **68**, 4823 (1978)
Moy D., Dobbs J.N., Anderson A.C., Phys. Rev. B **29**, 2160 (1984)
Muggli J., Beyeler H.U., Sol. Stat. Comm. **8**, 217 (1970)
Muggli J., Phys. Kondens. Mater. **12**, 237 (1971)
Narayanamurti V., Pohl R.O., Rev. Mod. Phys. **42**, 201 (1970)
Nicholls C.I., Yadon L.N., Haase D.G., Conradi M.S., Phys. Rev. Lett. **59**, 1317 (1987)
Nowick A.S., Berry B.S., Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press,
New York und London (1972)
Popovici M., Acta Cryst. **A31**, 507 (1975)
Press W., Hüller A., Acta Cryst. **A29**, 252 (1973)
Press W., Acta Cryst. **A29**, 257 (1973)
Press W., Grimm H., Hüller A., Acta Cryst. **A35**, 881 (1979)
Press W., Springer Tracts in Mod. Phys. **92**, Springer Verlag Berlin (1981)
Price D.R., Rowe J.M., Rush J.J., Prince E., Hinks D.G., Susman S., J. Chem. Phys. **56**,
3697 (1972)
Pytte E., Phys. Rev. B **8**, 3954 (1973)
Rauch R., Dissertation LMU München (1987)
Rowe J.M., Hinks D.L., Price D.L., Susman S., Rush J.J., J. Chem. Phys. **58**, 2039 (1973)
Rowe J.M., Rush J.J., Chesser N.J., Michel K.H., Naudts J., Phys. Rev. Lett. **40**, 455 (1978a)
Rowe J.M., Rush J.J., Chesser N.J., Hinks D.L., Susman S., J. Chem. Phys. **68**, 4320 (1978b)
Rowe J.M., Rush J.J., Hinks D.G., Susman S., Phys. Rev. Lett. **43**, 1158 (1979)
Sahu D., Mahanti S.D., Phys. Rev. B **26**, 2981 (1982)
Satija S.K., Wang C.H., Sol. Stat. Comm. **28**, 617 (1978)
Schneider T., Pytte E., Phys. Rev. B **15**, 1519 (1977)
Sethna J.P., Chow K.S., Phase Transitions **5**, 317 (1985)
Seymour R.S., Pryor A.W., Acta Cryst. **B26**, 1487 (1970)
Shuey R.T., Beyeler H.U., J. Appl. Math. and Phys. (Zamp) **19**, 278 (1968)
Siems R., KFA Jülich Report Nr. 545-FN (1968)
Singwi K.S., Phys. Rev. **136A**, 969 (1964)

- Springer T., Springer Tracts in Mod. Phys. **64**, Springer Verlag Berlin (1972)
- Trinkaus H., Z. Angew. (Math.) Phys. **31**, 229 (1971)
- Trinkaus H., Phys. Stat. Sol. (b) **51**, 307 (1972)
- Vanderwal J.J., Hu Z., Walton D. Phys. Rev. B **33**, 5782 (1986)
- Van Hove L., Phys. Rev. **95**, 249 (1954)
- Vineyard G.H., Phys. Rev. **110**, 999 (1958)
- Volkman U.G., Böhmer R., Loidl A., Knorr K., Höchli U.T., Haussühl S.,
Phys. Rev. Lett. **56**, 1716 (1986)
- Von der Lage F.C., Bethe H.A., Phys. Rev. **71**, 612 (1947)
- Wagner H., Horner H., Adv. Phys. **23**, 587 (1974)
- Wakabayashi N., Phys. Rev. B **17**, 3875 (1978)
- Wasylishen R.E., Pettitt B.A., Jeffrey K.R., J. Chem. Phys. **74**, 6022 (1981)
- Wochner P. et al., unveröffentlicht (1988)
- Yamada Y., Takatera H., Huber D.L., J. Phys. Soc. Jpn. **36**, 641 (1974) sowie
Yamada Y., Noda Y., Axe J.D., Shirane G., Phys. Rev. B **9**, 4429 (1974)
- Zachariasen W.H., Acta Cryst. A **24**, 212 (1968)
- Zeyen C.M.E., Chagnon R., Disdier F., Morin H., Revue de Physique Appliquée **19**,
789 (1984)

Anhang A1

Streuquerschnitte (Sears 1984)

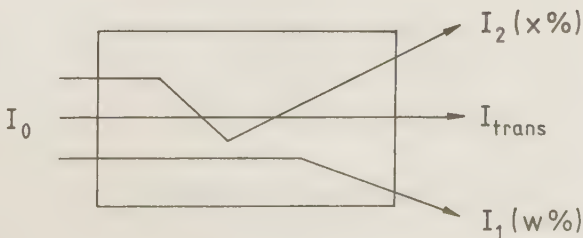
Element	$b [10^{-12} \text{ cm}]$	$\sigma_{\text{inc}} (\text{barn})$	$\sigma_{\text{abs}} (\text{barn}) [\lambda = 1.86 \text{ \AA}]$
K	0,371	0,25 (10)	2,1 (1)
Br	0,68	0,10 (9)	6,9 (2)
C	0,665	0,001 (4)	0,00350 (7)
N	0,94	0,49 (10)	1,90 (3)
Al	0,35	0,0085 (7)	0,231 (3)
V	-0,0408 (2)	5,187 (16)	5,08 (4)

Anhang A2

Vanadium Eichstreuer

Damit die Probe und der Eichstreuer möglichst vergleichbar sind, sollte bei beiden der Anteil an Mehrfachstreuung sowie die Absorptionskorrekturen bei identischer äußerer Geometrie gleich groß sein.

Für den Anteil an Vielfachstreuung wird folgende grobe Abschätzung gemacht.



Beträgt der Anteil an einfachgestreuten Neutronen $w\%$, so folgt für den Anteil der zweifach gestreuten Neutronen

$$\frac{x}{100} = \frac{w}{100} \cdot \frac{w}{100} \Rightarrow w = 10\sqrt{x} \quad (\text{A2.1})$$

Die Intensität der einfachgestreuten Teilchen I_1 erhält man näherungsweise aus der einfallenden abzüglich der absorbierten Intensität I_0' sowie der zweifach gestreuten Intensität I_2 und der transmittierten Intensität I_{trans} :

$$I_1 \approx I_0' - I_{\text{trans}} - I_2 \quad (\text{A2.2})$$

$$I_{\text{trans}} = I_0' e^{-\Sigma_{\text{sc}} d} \quad (\text{A2.3})$$

Σ_{sc} ist der makroskopische Streuquerschnitt und d die Dicke der Probe.

Mit (A2.1) erhält man:

$$-\Sigma_{\text{sc}} d = \ln(1 - (x + 10\sqrt{x}) / 100) \quad (\text{A2.4})$$

Damit läßt sich eine Abschätzung für den Anteil x der zweifachgestreuten Neutronen berechnen.

Da Vanadium einen wesentlich größeren makroskopischen Streuquerschnitt Σ_{sc} als $(\text{KBr})_{1-x}(\text{KCN})_x$ besitzt, muß, damit der Anteil an zweifachgestreuten Neutronen bei gleichem Volumen gleich ist, die Teilchendichte verändert werden. Dies geschieht dadurch, daß die aus (A2.4) errechnete optimale Vanadiumdicke auf das gesamte Probenvolumen in Form von dünnen Blechen verteilt wird (Abb. A2-2)

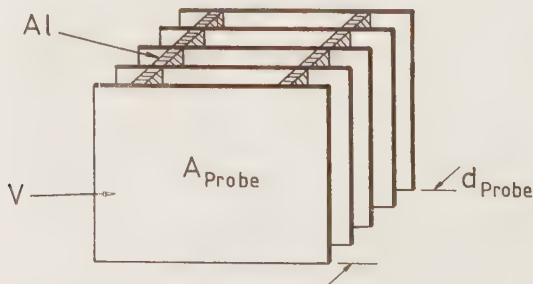


Abb. A 2-2: Aufbau des geschichteten Vanadium-Eichstreuers

Als Abstandshalter dient Al, das eine nahezu verschwindende inkohärente Streuung aufweist. Bei der Ermittlung der inkohärenten Streuung des geschichteten Eichstreuers muß allerdings bei der Auswahl des Streuvektors $\mathbf{Q}$ auf die Debye-Scherrer Ringe von Al geachtet werden, deren Beitrag recht beträchtlich sein kann.

Die Konstruktionsvorschriften lauten folglich: Ermittle x_{Probe} ; berechne daraus d_v und verteile diese in Form von $n (= d_{\text{Probe}} / s)$ Vanadiumblechen der Dicke s auf die Probendicke d_{Probe} .

Anhang A3

Berechnung der antisymmetrischen diffusen Intensität für verschiedene CN⁻ Hantel-Orientierungen

Für die orientierungsgemittelte Funktion Π'_d des CN⁻ Einzeldefektes gilt allgemein:

$$\Pi'_d = \langle \text{Re}(F_{\mu_d}^D) \sum_{ijl} \hat{G}_i \hat{\Phi}_{ij}^{-1}(\hat{\mathbf{q}}) \hat{q}_l P_{jl}^{\mu_d} \rangle_{\text{Konf}} \quad (\text{A3.1})$$

mit

$$\hat{\Phi}_{ij}^{-1} = q^2 \cdot \Phi_{ij}^{-1}$$

$$\hat{\mathbf{q}} = \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}; \quad \hat{\mathbf{G}} = \frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{G}|}$$

Die reduzierte inverse dynamische Matrix $\hat{\Phi}_{ij}^{-1}$ lautet (Dederichs 1973)

$$\hat{\Phi}_{ij}^{-1}(\hat{\mathbf{q}}) = \frac{\delta_{ij}}{C_{44} + d \hat{q}_j^2} - \frac{\hat{q}_i \hat{q}_j (C_{44} + C_{12})}{(C_{44} + d \hat{q}_i^2)(C_{44} + d \hat{q}_j^2)} \cdot \left(1 + \sum_l \frac{(C_{44} + C_{12}) \hat{q}_l^2}{(C_{44} + d \hat{q}_l^2)} \right)^{-1} \quad (\text{A3.2})$$

mit

$$d = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$$

Der Orientierungs - Formfaktor $\text{Re}(F_{\mu_d}^D)$ des CN⁻ Moleküls kann für einen Hantelabstand von $r_{\text{CN}} = 1.18 \text{ \AA}$ aus Tab. A3 -5 entnommen werden. Der Abstand von C und N vom Gitterplatz wurde wie folgt berechnet:

$$a_C = r_{\text{CN}} \cdot \frac{m_N}{m_C + m_N}; \quad a_N = r_{\text{CN}} \cdot \frac{m_C}{m_C + m_N} \quad (\text{A3.3})$$

A3.1 Kubischer (totalsymmetrischer) Defekt

Q	(h 0 0)		(2h h 0)	
q	[100]	[010]	[100]	[010]
Π'	$F_{\mu_1}^D \cdot \frac{C}{C_{11}}$	0	$\frac{2}{\sqrt{5}} F_{\mu_1}^D \frac{C}{C_{11}}$	$\frac{1}{\sqrt{5}} F_{\mu_1}^D \frac{C}{C_{11}}$
Q	(h h 0)			(h h h)
q	[100], [010]	[110]	$[1\bar{1}0]$	[100], [010]
Π'	$\frac{1}{\sqrt{2}} F_{\mu_1}^D \frac{C}{C_{11}}$	$2F_{\mu_1}^D \cdot \frac{C}{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})}$	0	$\frac{1}{\sqrt{3}} F_{\mu_1}^D \frac{C}{C_{11}}$

$F_{\mu_1}^D$ wurde in (3.93, 3.94) und C in (3.8) definiert.

Tab.A3-1 Funktion Π'_d für den totalsymmetrischen Defekt (d=1)

A3.2 [111] - Hantel, trigonaler Anteil

Die Kraftdipolensoren für die vier verschiedenen äquivalenten [111] - Orientierungen ergeben sich zu:

$$\begin{aligned}
 P_{ij}^{[111]} &= \begin{pmatrix} 0 & B & B \\ B & 0 & B \\ B & B & 0 \end{pmatrix} & P_{ij}^{[1\bar{1}1]} &= \begin{pmatrix} 0 & -B & B \\ -B & 0 & -B \\ B & -B & 0 \end{pmatrix} \\
 P_{ij}^{[\bar{1}11]} &= \begin{pmatrix} 0 & B & -B \\ B & 0 & -B \\ -B & -B & 0 \end{pmatrix} & P_{ij}^{[\bar{1}\bar{1}1]} &= \begin{pmatrix} 0 & -B & -B \\ -B & 0 & B \\ -B & B & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{A3.4}$$

Q	(h 0 0)		(2h h 0)	
q	[100]	[010]	[100]	[010]
Π'	0	0	$\frac{1}{\sqrt{20}} \tilde{F}_D \frac{B}{C_{44}}$	$\frac{1}{\sqrt{5}} \tilde{F}_D \frac{B}{C_{44}}$
Q	(h h 0)			(h h h)
q	[100], [010]	[110]	$[1\bar{1}0]$	[100], [010]
Π'	$\frac{1}{\sqrt{8}} \tilde{F}_D \frac{B}{C_{44}}$	$\tilde{F}_D \frac{B}{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})}$	0	$\frac{1}{\sqrt{12}} \tilde{F}_D \frac{B}{C_{44}}$

wobei $\tilde{F}_D = \text{Re}(F_{[111]}^D - F_{[1\bar{1}1]}^D)$; $F_{\mu_d}^D$ wurde in (3.93, 3.94) und B in (3.8) definiert.

Tab. A3-2 Funktion Π'_d für den trigonalen Anteil der [111] Hantel (d=2)

A3.3 [100] - Hantel, tetragonaler Anteil

Die Kraftdipolensoren für die drei verschiedenen äquivalenten [100] - Orientierungen lauten:

$$\begin{aligned}
 P_{ij}^{[100]} &= \begin{pmatrix} 2A & 0 & 0 \\ 0 & -A & 0 \\ 0 & 0 & -A \end{pmatrix} & P_{ij}^{[010]} &= \begin{pmatrix} -A & 0 & 0 \\ 0 & 2A & 0 \\ 0 & 0 & -A \end{pmatrix} \\
 P_{ij}^{[001]} &= \begin{pmatrix} -A & 0 & 0 \\ 0 & -A & 0 \\ 0 & 0 & 2A \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{A3.5}$$

Q	(h 0 0)		(h h 0)		
q	[100]	[010]	[100], [010]	[110]	[110]
Π'	$\frac{2}{3} \tilde{F}_D \frac{A}{C_{11}}$	0	$\frac{1}{3\sqrt{2}} \tilde{F}_D \frac{A}{C_{11}}$	$\frac{2}{3} \tilde{F}_D \frac{A}{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})}$	0
Q	(2h h 0)				
q	[100]		[010]		
Π'	$\frac{2}{3\sqrt{5}} \operatorname{Re}(2F_{[100]}^D - F_{[010]}^D - F_{[001]}^D) \frac{A}{C_{11}}$		$\frac{1}{3\sqrt{5}} \operatorname{Re}(2F_{[010]}^D - F_{[100]}^D - F_{[001]}^D) \frac{A}{C_{11}}$		
Q	(h h h)				
q	[100], [010]				
Π'	0				

wobei $\tilde{F}_D = \operatorname{Re}(F_{[100]}^D - F_{[001]}^D)$; $F_{\mu_d}^D$ wurde in (3.93, 3.94) und A in (3.9) definiert.

Tab. A3-3 Funktion Π'_d für den tetragonalen Anteil der [10 0] Hantel (d=3)

A3.4 Mischterm kubisch - [111] und kubisch - [100]

$\Pi'_{1,2}$ erhält man, wenn man in Tab. A3-1 $F_{\mu_1}^D$ durch $\frac{1}{2} \operatorname{Re}(F_{[111]}^D + F_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}^D)$ ersetzt, $\Pi'_{1,3}$ durch Ersetzen von $F_{\mu_1}^D$ durch $\frac{1}{3} \operatorname{Re}(F_{[100]}^D + F_{[010]}^D + F_{[001]}^D)$

A3.5 [110] - Hantel

Die Kraftdipoltensoren für die sechs verschiedenen äquivalenten [110] - Orientierungen lauten:

$$\begin{aligned}
 P_{ij}^{[110]} &= \begin{pmatrix} \bar{A} & \bar{B} & 0 \\ \bar{B} & \bar{A} & 0 \\ 0 & 0 & -2\bar{A} \end{pmatrix} & P_{ij}^{[1\bar{1}0]} &= \begin{pmatrix} \bar{A} & -\bar{B} & 0 \\ -\bar{B} & \bar{A} & 0 \\ 0 & 0 & -2\bar{A} \end{pmatrix} \\
 P_{ij}^{\{101\}} &= \begin{pmatrix} \bar{A} & 0 & \bar{B} \\ 0 & -2\bar{A} & 0 \\ \bar{B} & 0 & \bar{A} \end{pmatrix} & P_{ij}^{[\bar{1}01]} &= \begin{pmatrix} \bar{A} & 0 & -\bar{B} \\ 0 & -2\bar{A} & 0 \\ -\bar{B} & 0 & \bar{A} \end{pmatrix} \\
 P_{ij}^{\{011\}} &= \begin{pmatrix} -2\bar{A} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{A} & \bar{B} \\ 0 & \bar{B} & \bar{A} \end{pmatrix} & P_{ij}^{[0\bar{1}1]} &= \begin{pmatrix} -2\bar{A} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{A} & -\bar{B} \\ 0 & -\bar{B} & \bar{A} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{A3.6}$$

Die tetragonalen und trigonalen Anteile sind hier noch nicht separiert; es wurde folgende Abkürzung verwandt (siehe (3.8), (3.9)):

$$\bar{A} = \frac{1}{2}A ; \bar{B} = \frac{2}{3}B \tag{A3.7}$$

Q	(h 0 0)		(h h h)
q	[100]	[010]	[100], [010]
Π'	$\frac{2}{3} \operatorname{Re}(F_{[110]}^D - F_{[011]}^D) \frac{\bar{A}}{C_{11}}$	0	$\frac{1}{3\sqrt{3}} \tilde{F}_D \frac{\bar{B}}{C_{44}}$
Q	(h h 0)		
q	[100], [010]		$[1\bar{1}0]$
Π'	$\frac{1}{6\sqrt{2}} \operatorname{Re}(F_{[110]}^D + F_{[1\bar{1}0]}^D - 2F_{[101]}^D) \frac{\bar{A}}{C_{11}} + \tilde{F}_D \frac{\bar{B}}{C_{44}}$		0
q	[110]		
Π'	$\frac{1}{3} \left\{ \frac{\operatorname{Re}(F_{[110]}^D + F_{[1\bar{1}0]}^D - 2F_{[101]}^D) \bar{A} + \tilde{F}_D \bar{B}}{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})} \right\}$		
Q	(2h h 0)		
q	[100]		
Π'	$\frac{1}{6\sqrt{5}} \left\{ \operatorname{Re}(F_{[110]}^D - 3F_{[1\bar{1}0]}^D + 2F_{[101]}^D) \frac{2\bar{A}}{C_{11}} + \tilde{F}_D \frac{\bar{B}}{C_{44}} \right\}$		
q	[010]		
Π'	$\frac{1}{6\sqrt{5}} \left\{ \operatorname{Re}(F_{[110]}^D + 3F_{[1\bar{1}0]}^D - 4F_{[101]}^D) \frac{\bar{A}}{C_{11}} + \tilde{F}_D \frac{\bar{B}}{C_{44}} \right\}$		

wobei $\tilde{F}_D = \operatorname{Re}(F_{[110]}^D - F_{[1\bar{1}0]}^D)$; $F_{\mu_d}^D$ wurde in (3.93, 3.94) definiert.

Tab. A3-4: Funktion Π'_d der [110] Hantel; tetragonaler und trigonaler Anteil

Orientierung	Reflex				
	(2 0 0)	(2 2 0)	(2 2 2)	(4 0 0)	(4 2 0)
	totalsymmetrisch (d = 1)				
	0.609	0.332	0.091	-0.117	-0.296
[111] [$\bar{1}11$]	trigonal [111] (d = 2)				
	-0.214	-0.574	-1.343	-0.125	-0.957
	-0.214	0	+0.304	-0.125	+0.691
[100] [010] [001]	tetragonal [100] (d = 3)				
	-0.592	-0.315	-0.074	-1.598	-1.365
	0	-0.315	-0.074	0	+0.313
	0	0	-0.074	0	0
[110] [$1\bar{1}0$] [101] [011]	[110] - Hantel (tetragonal + trigonal)				
	-0.163	-1.033	-0.792	-0.584	-1.522
	-0.163	0	0	-0.584	+0.741
	-0.163	+0.114	-0.792	-0.584	-0.405
	0	+0.114	-0.792	0	+0.741

wobei: $e^{M_{Br}} = e^{M_{CN}} = 1$; $a = 6.533\text{\AA}$, $r_{cn} = 1.18\text{\AA}$

Tab. A3-5: Orientierungsformfaktoren $\text{Re}(F_{\mu_d}^D)$ des CN^- Moleküls in Einheiten von 10^{-12}cm

Anhang A4

Tabellen der Fitergebnisse zur diffusen Verzerrungsstreuung bei 8K

Q	q	$\tilde{\Gamma}_{sym}^{exp}$	$\tilde{\Gamma}_{as}^{exp}$	$\tilde{\Gamma}_{sym}^{[111]}$	$\tilde{\Gamma}_{as}^{[111]}$	$\tilde{\Gamma}_{sym}^{[110]}$	$\tilde{\Gamma}_{as}^{[110]}$
(4 2 0)	[1 0 0]	17.39	6.33	14.86	6.90	17.48	6.84
	[0 1 0]	55.67	12.89	56.22	13.31	54.73	11.58
(4 0 0)	[1 0 0]	4.42	1.58	0.61	0.25	4.10	1.74
(2 2 0)	[1 0 0]	17.82	5.52	18.84	4.84	19.31	5.92
	[1 $\bar{1}$ 0]	2.73	/	/	/	1.50	/
	[1 1 0]	1.81	1.30	0.80	0.43	2.49	1.57
(2 0 0)	[1 0 0]	1.43	0.86	0.21	-0.39	1.44	1.24
	[0 1 0]	17.07	/	19.84	/	19.03	/
R_w				0.21		0.08	

Defektorientierung	Fitparameter, $x = 0.17$			
	A [eV]	B [eV]	C [eV]	g_O
[1 1 1]	/	0.28	+0.40	0.29
[1 1 0]	-0.40	0.53	-0.88	0.53

Tab. A4-1: Fitergebnisse für reine [111] sowie reine [110] CN-Hanteln im Vergleich mit den experimentellen Werten $\tilde{\Gamma}_{sym} = I_{sym} \cdot q^2$ und $\tilde{\Gamma}_{as} = I_{as} \cdot q$ für $x=0.17$, in willkürlichen Einheiten.

Q	q	$\tilde{\Gamma}_{sym}^{exp}$	$\tilde{\Gamma}_{as}^{exp}$	$\tilde{\Gamma}_{sym}^a$	$\tilde{\Gamma}_{as}^a$	$\tilde{\Gamma}_{sym}^b$	$\tilde{\Gamma}_{as}^b$
(4 2 0)	[1 0 0]	17.39	6.33	17.38	7.04	17.86	7.11
	[0 1 0]	55.67	12.89	54.57	12.23	56.09	12.74
(4 0 0)	[1 0 0]	4.42	1.58	4.03	1.38	3.55	1.23
(2 2 0)	[1 0 0]	17.82	5.52	19.06	5.33	16.82	4.70
	[1 $\bar{1}$ 0]	2.73	/	2.83	/	2.51	/
	[1 1 0]	1.81	1.30	1.95	1.42	1.72	1.20
(2 0 0)	[1 0 0]	1.43	0.86	1.41	1.04	1.25	0.86
	[0 1 0]	17.07	/	18.98	/	16.75	/
R_w				0.05		0.05	

	Fitparameter, $x = 0.17$					
	A [eV]	B [eV]	C [eV]	$g_O^{[111]}$	$g_O^{[100]}$	$g_O^{[11\bar{1}]}$
a)	0.77	0.28	-0.70	0.28	/	0.087
b)	0.98	0.28	-0.70	0.28	0.04	0

Tab.A4-2: Fitergebnisse für CN⁻ Hanteln mit [111] und [100] Orientierungen bei unterschiedlichen Parameterbeschränkungen im Vergleich mit den experimentellen Werten $\tilde{\Gamma}_{sym} = I_{sym} q^2$ und $\tilde{\Gamma}_{as} = I_{as} q$ für $x = 0.17$, in willkürlichen Einheiten.

a) [100] zufallsverteilt, d.h. $g_O^{[100]} = x - g_O^{[111]}/(1-x)$

b) [100] korreliert, d.h. $g_O^{[100]}$ frei

Q	q	$\tilde{\Gamma}_{sym}^{exp}$	$\tilde{\Gamma}_{as}^{exp}$	$\tilde{\Gamma}_{sym}^a$	$\tilde{\Gamma}_{as}^a$	$\tilde{\Gamma}_{sym}^b$	$\tilde{\Gamma}_{as}^b$
(4 2 0)	[1 0 0]	17.39	6.33	17.35	6.96	17.37	6.97
	[0 1 0]	55.67	12.89	54.59	12.26	54.59	12.25
(4 0 0)	[1 0 0]	4.42	1.58	3.99	1.35	4.01	1.37
(2 2 0)	[1 0 0]	17.82	5.52	19.06	5.46	19.06	5.47
	[1 $\bar{1}$ 0]	2.73	/	2.91	/	2.87	/
	[1 1 0]	1.81	1.30	1.90	1.35	1.92	1.36
(2 0 0)	[1 0 0]	1.43	0.86	1.40	0.97	1.41	0.98
	[0 1 0]	17.07	/	18.99	/	18.99	/
R_w				0.05		0.05	

	Fitparameter, $x = 0.17$					
	A [eV]	B [eV]	C [eV]	$g_O^{[111]}$	$g_O^{[110]}$	$g_O^{[11\bar{1}]}$
a)	-0.97	0.30	-0.69	0.22	/	0
b)	-0.95	0.30	-0.69	0.22	0.18	0

Tab.A4-3: Fitergebnisse für CN⁻ Hanteln mit [111] und [110] Orientierungen bei unterschiedlichen Parameterbeschränkungen im Vergleich mit den experimentellen Werten $\tilde{\Gamma}_{sym} = I_{sym} q^2$ und $\tilde{\Gamma}_{as} = I_{as} q$ für $x=0.17$, in willkürlichen Einheiten

a) [100] zufallsverteilt, d.h. $g_O^{[110]} = x - g_O^{[111]}/(1-x)$

b) [100] korreliert, d.h. $g_O^{[110]}$ frei

Q	q	$\tilde{\Gamma}_{sym}^{exp}$	$\tilde{\Gamma}_{as}^{exp}$	$\tilde{\Gamma}_{sym}^{[111]}$	$\tilde{\Gamma}_{as}^{[111]}$	$\tilde{\Gamma}_{sym}^{[110]}$	$\tilde{\Gamma}_{as}^{[110]}$
(4 2 0)	[1 0 0]	25.42	8.01	24.70	9.19	25.97	8.14
	[0 1 0]	84.98	22.42	85.41	20.31	84.70	21.88
(4 0 0)	[1 0 0]	/	/	3.39	-1.01	5.08	-4.21
(2 2 0)	[1 0 0]	29.27	7.69	29.18	8.84	29.32	8.11
	[1 $\bar{1}$ 0]	/	/	/	/	4.14	/
	[1 1 0]	/	/	2.83	2.39	2.41	0.12
(2 0 0)	[1 0 0]	/	/	1.19	1.56	1.78	-2.05
	[0 1 0]	/	/	29.94	/	29.56	/
R_w				0.05		0.02	

Defektorientierung	Fitparameter, $x = 0.07$			
	A [eV]	B [eV]	C [eV]	g_O
[1 1 1]	/	0.29	-0.55	0.077
[1 1 0]	0.49	0.53	+0.42	0.152

Tab.A4-4: Fitergebnisse für reine [111] sowie reine [110] CN⁻ Hanteln im Vergleich mit den experimentellen Werten $\tilde{\Gamma}_{sym} = I_{sym} q^2$ und $\tilde{\Gamma}_{as} = I_{as} q$ für $x=0.07$, in willkürlichen Einheiten. Die Fitergebnisse für eine Mischung aus [111] und [100] Orientierungen sind identisch zu denen für reine [111] Hanteln, dh. $g_O^{[100]} = 0$, $g_O^{[100]} = 0$.

Q	q	$\tilde{\Gamma}_{sym}^{exp}$	$\tilde{\Gamma}_{as}^{exp}$	$\tilde{\Gamma}_{sym}^{[111]}$	$\tilde{\Gamma}_{as}^{[111]}$	$\tilde{\Gamma}_{sym}^{[110]}$	$\tilde{\Gamma}_{as}^{[110]}$
(4 2 0)	[1 0 0]	146.7	57.8	154.3	57.7	156.1	65.4
	[0 1 0]	477.2	123.9	466.6	124.0	464.1	110.4
(4 0 0)	[1 0 0]	46.3	18.0	41.0	-4.6	43.9	16.2
(2 2 0)	[1 0 0]	/	/	164.4	52.3	164.3	55.2
	[1 $\bar{1}$ 0]	/	/	/	/	11.4	/
	[1 1 0]	/	/	30.0	11.6	27.6	13.0
(2 0 0)	[1 0 0]	/	/	14.4	6.8	15.4	9.9
	[0 1 0]	/	/	161.8	/	160.7	/
R_w				0.22		0.07	

Defektorientierung	Fitparameter, $x = 0.32$			
	A [eV]	B [eV]	C [eV]	g_0
[1 1 1]	/	0.21	-1.50	1.09
[1 1 0]	-0.33	0.42	-1.39	1.84

Tab.A4-5: Fitergebnisse für reine[111] sowie reine [110] CN-Hanteln im Vergleich mit den experimentellen Werten $\tilde{\Gamma}_{sym} = I_{sym} \cdot q^2$ und $\tilde{\Gamma}_{as} = I_{as} \cdot q$ für $x=0.32$, in willkürlichen Einheiten

Q	q	$\tilde{I}_{sym}^{exp}$	$\tilde{I}_{as}^{exp}$	$\tilde{I}_{sym}^a$	$\tilde{I}_{as}^a$	$\tilde{I}_{sym}^b$	$\tilde{I}_{as}^b$
(4 2 0)	[1 0 0]	146.7	57.8	156.2	64.9		
	[0 1 0]	477.2	123.9	463.9	111.1		
(4 0 0)	[1 0 0]	46.3	18.0	44.1	16.0		
(2 2 0)	[1 0 0]	/	/	164.2	48.2		
	[1 $\bar{1}$ 0]	/	/	16.3	/		
	[1 1 0]	/	/	25.9	12.2		
(2 0 0)	[1 0 0]	/	/	15.5	9.5		
	[0 1 0]	/	/	160.6	/		
R_w				0.07			

	Fitparameter, $x = 0.32$					
	A [eV]	B [eV]	C [eV]	$g_O^{[111]}$	$g_O^{[100]}$	$g_O^{[11\bar{1}]}$
a)	0.48	0.23	-1.32	0.88	/	0
b)						

Tab.A4-6: Fitergebnisse für CN⁻ Hanteln mit [111] und [100] Orientierungen bei unterschiedlichen Parameterbeschränkungen im Vergleich mit den experimentellen Werten $\tilde{I}_{sym} = I_{sym} q^2$ und $\tilde{I}_{as} = I_{as} q$ für $x = 0.32$, in willkürlichen Einheiten.

a) [100] zufallsverteilt, d.h. $g_O^{[100]} = x \cdot g_O^{[111]} / (1 - x)$

b) unter der Voraussetzung, daß [100] korreliert sind, d.h. $g_O^{[100]}$ frei, konnte kein Minimum gefunden werden.

Mein aufrichtiger Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. J. Peisl für die Anregung zu dieser Arbeit und sein nicht nachlassendes, förderndes Interesse;

Herrn Dr. E. Burkel für die Unterstützung bei den Experimenten und für viele klärende Diskussionen;

Herrn Dr. G. Eckold (KFA Jülich) und Herrn Dr. C. Zeyen (ILL, Grenoble) für den sachkundigen Beistand bei der Durchführung der Experimente;

Herrn Prof. Dr. F. Lüty für die großzügige Versorgung mit Einkristallen;

Herrn Dr. W. Fenzl für viele fruchtbare Diskussionen;

Herrn Dr. H. Dosch, mich beim Wechsel von Röntgen- auf Neutronenstreuung bestärkt zu haben;

Herrn Dr. W. Gonschorek und Herrn Dr. F. Pfeiffer vom Institut für physikalische Chemie der TH Darmstadt (Außenstelle KFA Jülich) für ihre Hilfe bei der Untersuchung der integrierten Braggintensitäten;

Frau Gain und Herrn Dr. H. Bleichert vom Kristalllabor der KFA Jülich für die Untersuchungen der Güte der Einkristalle am γ -Diffraktometer;

Herrn R. Krämer vom Institut für physikalische Chemie der LMU München für die Unterstützung bei der Durchführung der IR-Messungen;

Herrn T. Bodensteiner und Herrn Dr. P. Müller von der TU München sowie Frau E. Rosshirt und Herrn Dr. H. Boysen für ihre Hilfe bei der Untersuchung der Kristallgüte am FR München;

den Mitarbeitern vom Labor für Elementaranalyse am Institut für anorganische Chemie der LMU München für die Probenanalysen;

den Mitarbeitern der Werkstatt und des Konstruktionsbüros der Sektion Physik für die Durchführung der mechanischen Arbeiten und ihre ständige Hilfsbereitschaft;

Frau Dr. B. Ganter und Frau H. Kolb für die umfangreiche Schreibarbeit;

Frau U. Meissner für ihre große Geduld und Mithilfe bei den Schreibarbeiten

und allen anderen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie als Forschungsvorhaben 03PE1LMU-2-170308 unterstützt.

Dipl.-Phys. Peter Wochner

Rheinstr.33

8000 München 40

Lebenslauf

11. 5. 1954	geboren in Ravensburg
1961 – 1962	Volksschule in Gornhofen
1962 – 1965	Volksschule in Weissenau
1965 – 1970	Realschule in Ravensburg
22. 7. 1970	Mittlere Reife
1970 – 1973	Besuch des Albert-Einstein-Gymnasiums in Ravensburg
27. 2. 1973	Abitur
1973 – 1974	Studium der Physik an der Universität Konstanz
1974 – 1975	Zivildienst
1975 – 1981	Studium der Physik an der Universität Konstanz
11. 3. 1981	Physik-Diplom
1982 – 1988	wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl Prof. Dr. J. Peisl an der Ludwig-Maximilians-Universität München

